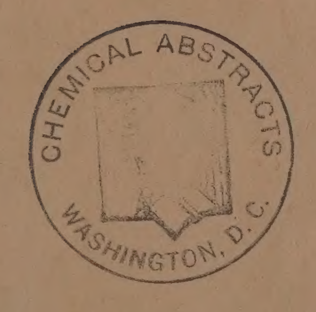
DUP Shelf, Workings in other no.

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

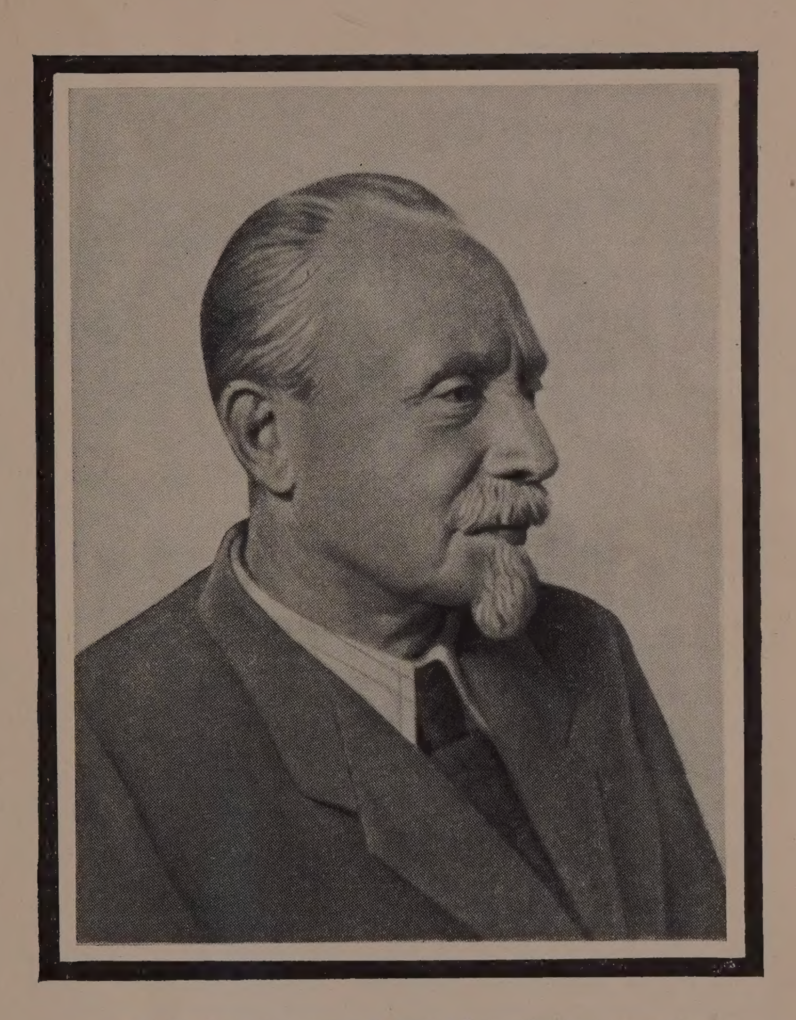


1

ЯНВАРЬ - ФЕВРАЛЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1954

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 31
Отделение химических наук



АКАДЕМИК ВЛАДИМИР МИХАЙЛОВИЧ РОДИОНОВ

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 1

АКАДЕМИК ВЛАДИМИР МИХАЙЛОВИЧ РОДИОНОВ

7 февраля 1954 г. скончался академик Владимир Михайлович Родионов — выдающийся ученый-химик, крупный инженер и педагог, один из основоположников отечественной анилино-красочной промышленности и промышленности алкалоидов и фармацевтических препаратов.

В. М. Родионов родился 16(28) октября 1878 г. в Москве; здесь же он получил среднее образование и окончил Московское высшее техническое училище.

Научная деятельность академика В. М. Родионова характеризуется глубиной выполненных им и его многочисленными учениками исследований, широтой и разнообразием интересовавших его научных вопросов. Им опубликовано более 150 научных статей и получено свыше 15 авторских свидетельств на изобретения; под его редакцией и в его переводе вышло около 20 крупных книг и монографий по различным отраслям химии. В. М. Родионовым открыты и детально разработаны широко применяющиеся в фармацевтической и анилино-красочной промышленности новые приемы алкилирования органических соединений, предложен оригинальный метод получения диазофенолсульфокислот, играющих большую роль при получении высококачественных красителей. Найдены замечательные по простоте методы синтеза β-аминокислот, имеющих первостепенное значение в биологии. Не менее важны разработанные В. М. Родионовым пути превращения β-аминокислот и их производных в различные типы гетероциклических соединений, широко используемых для синтеза лекарственных веществ, витаминов и антибиотиков.

За время своей многолетней педагогической деятельности Владимир Михайлович воспитал сотни талантливых инженеров и исследователей, из которых многие в настоящее время являются ответственными работниками в промышленности, в высших учебных заведениях и исследовательских институтах; некоторые из его учеников создали уже собственные школы и направления в науке. Свыше 30 из его учеников являются докторами наук и свыше 70— кандидатами наук.

Наряду с научно-педагогической деятельностью Владимир Михайлович вел большую научно-организационную работу, занимая ряд ответственных постов в промышленности. В последние годы своей жизни он являлся председателем Технического совета Министерства химической промышленности.

В. М. Родионов пользовался заслуженным авторитетом среди советской химической общественности. В течение многих лет В. М. Родионов занимал ответственные выборные должности во Всесоюзном химическом обществе имени Д. И. Менделеева и в последние годы был президентом этого Общества.

В 1939 г. В. М. Родионов был избран членом-корреспондентом Академии наук СССР, а в 1943 г.— академиком.

Советское Правительство высоко оценило заслуги В. М. Родионова перед Родиной, трижды удостоив его почетного звания лауреата Сталин-

ских премий и наградив его орденом Ленина, двумя орденами Трудового Красного Знамени и медалью «За доблестный труд в Великой Отечественной войне 1941—1945 гг.».

В лице В. М. Родионова советская наука понесла крупную утрату. Ученые, работники промышленности и студенчество надолго сохранят светлую память о Владимире Михайловиче Родионове, как крупном ученом, горячем патриоте и замечательном человеке.

Президиум Академии наук СССР
Отделение химических наук АН СССР
Министерство культуры СССР
Министерство химической промышленности СССР
Министерство здравоохранения СССР
Всесоюзное химическое общество имени Д. И. Менделеева

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 1

С. И. ВОЛЬФКОВИЧ, В. К. КУСКОВ, К. Ф. КОРОТЕЕВА

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ФЕНОЛА С ФОСФОРОМ

Как известно, белый и красный фосфоры реагируют с водой при высокой температуре и под давлением, причем в зависимости от условий взаимодействия получаются различные соединения. При действии паров воды на нагретый фосфор образуется фосфористая кислота и фосфин [1]. Взаимодействием фосфора с водой под давлением получается фосфорная кислота и водород [2] с примесью других продуктов. С водными растворами едких щелочей белый фосфор образует преимущественно гипофосфиты и фосфин; красный фосфор вступает в эту реакцию при нагревании до 130—170° под давлением.

В 1906 г. Берто [3] показал, что в запаянной трубке при нагревании до 250° и выше реагируют с фосфором метиловый и этиловый спирты аналогично воде; образуются алкилфосфиновые и алкилфосфинистые кислоты, алкилфосфины и соли алкилфосфониевых оснований, а также неорганические соединения фосфора. В 1907 г. Сендерен [4] нашел, что в присутствии красного фосфора протекает мономолекулярная дегидратация этилового спирта. Повторяя реакцию Берто взаимодействия фосфора с этиловым спиртом в автоклаве при 240—250° под давлением 100 атм, мы получили смесь фосфорсодержащих продуктов, в том числе продукты с т. кип. 110—220° неустановленного строения. Газообразные продукты реакции содержали этилен, очевидно, получившийся по реакции Сендерена. Общий выход фосфорсодержащих продуктов незначителен. При повышении температуры реакции образуются в заметных количествах продукты разложения. Сопоставляя литературные данные и наши наблюдения, можно предположить, что первоначально протекает дегидратация спирта. Получающаяся при этой реакции вода реагирует с фосфором; образующиеся молекулы, ионы или радикалы реагируют со спиртом, причем получаются различные органические или неорганические соединения фосфора. Таким образом, последние являются предположительно результатом вторичных реакций.

В настоящей работе мы экспериментально исследовали взаимодействие фосфора с фенолом, т. е. со спиртом, неспособным к мономолекулярной дегидратации. Оказалось, что фенол не реагирует с красным фосфором даже при нагревании в автоклаве до 300°. При нагревании в автоклаве смеси фенола, фосфора и небольшого количества воды уже при 200° начинается реакция; давление начинает быстро расти, не пропорционально температуре и, в зависимости от температуры и соотношения реагентов, достигает 40—150 атм. Из продуктов реакции, кроме фосфорной и фосфористой кислот, водорода и фосфина, т. е. обычных продуктов взаимодействия фосфора с водой, и непрореагировавшего фенола, выделены фенилфосфин-дифенилфосфин, трифенилфосфат, а также водорастворимое фосфорсодержащее соединение, предположительно фенилфосфиновая кислота. Последнюю не удалось получить в аналитически чистом виде.

При взаимодействии с фосфором смеси фенола с фенолятом натрия или калия в отсутствие воды реакция протекает при 270°, давление достигает 56 атм. В качестве основного продукта реакции получается дифениловый эфир и лишь качественно обнаружены фосфорсодержащие со

единения. Очевидно, протекает взаимодействие фенола с фенолятом или бимолекулярная дегидратация фенола (при этом фенолят является катализатором). Образование следов фосфорных соединений, видимо, происходит в результате взаимодействия реакционной воды с фосфором. В присутствии воды реакция протекает даже при 150°. Из реакционной массы, кроме неорганических соединений фосфора и непрореагировавшего фенола, выделены фенилфосфин, трифенилфосфат и фенилфосфиновая кислота в смеси с фосфатами. Таким образом, при взаимодействии фосфора, в присутствии воды, с фенолом и фенолятом протекает реакция дисмутации, вероятно, по цепному механизму, аналогичному реакции взаимодействия фосфора с водой и водными растворами щелочей, причем соответственно вместо неорганических кислот фосфора и фосфина получаются их фенилированные аналоги. В этом случае вместо фосфорной кислоты должен получиться трифенилфосфат, вместо фосфина — фенилфосфины и, наконец, вместо фосфористой кислоты [или фосфитов, например $HPO(ONa)_2$] может получиться фенилфосфиновая кислота или фенилфосфиновокислый натрий. Эти органические продукты мы и получали в наших опытах.

В формулировках классической структурной теории в соответствии с вышесказанным образование фосфорорганических продуктов может быть описано следующими уравнениями:

$$2P + 2H_2O + 6C_6H_5OH \rightleftharpoons 2(C_6H_5O)_3PO + 5H_2;$$

$$2P + 2H_2O + C_6H_5ONa \rightarrow C_6H_5PH_2 + NaH_2PO_3;$$

$$2P + 2H_2O + C_6H_5ONa \rightarrow PH_3 + C_6H_5PO(OH)(ONa);$$

$$2P + H_2O + 2C_6H_5ONa \rightleftharpoons C_6H_5PH_2 + C_6H_5PO(ONa)_2.$$

Очевидно, процесс значительно сложнее и написанные уравнения указывают на результат, но не на механизм реакции. Отметим, что при нагревании выше 250° происходило превращение красного фосфора в черный, а ниже 250° — частично в белый.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие фенола с фосфором в присутствии воды

В вертикальный автоклав ёмкостью в 50 мл загружали тщательно перемешанную смесь: 23,5 г (0,25 г-мол.) фенола, 6,8 г (0,22 г-мол.) красного фосфора и 4,5 мл (0,25 г-мол.) воды. Смесь нагревали до 250—265° 4,5 часа под давлением 110 атм. При этих условиях выдержали смесь 4,5 часа и оставили охлаждаться на 12 час. По охлаждении давление составляло 20 атм, газообразные продукты содержали по анализу 99,5% водорода. Смесь реагентов была разбавлена водой и не прореагировавший красный фосфор отфильтрован, промыт эфиром и высушен в вакууме: получено 5 г фосфора. Водный фильтрат и промывной эфир нагревали на бане, отгоняя эфир, и остаток трижды извлекали по 50 мл бензола. Бензольный экстракт сушили сернокислым магнием, отгоняли бензол и остаток перегоняли в вакууме при 3 мм. Собраны фракции при 87—96° и 170°. Первая фракция представляет собой фенилфосфин, 2,8 г (0,025 г-мол.), который был вторично перегнан без вакуума при 160°.

Анализ (по Мари)

Найдено %: P 27,63; 27,67
C_6H_7P. Вычислено %: P 28,18

Вторая фракция — дифенилфосфин, 1 г (0,062 г-мол.), температура кипения без вакуума 272°.

Найдено %: P 15,92; 15,84
$C_{12}H_{11}P$. Вычислено %: P 16,6

Из водной части отгоняли с водяным паром фенол, а остаток упаривали. Твердый остаток сушили на бане и затем в вакуум-эксикаторе над пятиокисью фосфора. Получено 4 г желтоватого гигроскопичного кристаллического продукта, содержащего по анализу (способ Мари) 16% P. Вычислено для фенилфосфиновой кислоты ($C_6H_7PO_3$) 19,6% P. Продукт содержит углерод и водород и дает типичные для фенилфосфиновой кислоты медную, железную и бариевую соли.

В другом опыте, проведенном с вдвое меньшим количеством воды, т. е. 2,25 мл (0,12 г-мол.), нагреванием при 200° и 50 атм в течение 16 час. после аналогичной обработки был получен дифенилфосфин и смесь кислот фосфора, как в предыдущем опыте.

Взаимодействие фенолята с фосфором

а) В присутствии воды. 8,2 г (0,26 г-мол.) красного фосфора с 23,2 г (0,2 г-мол.) сухого фенолята натрия и 3,6 г (0,2 г-мол.) воды тщательно перемешивали и смесь загружали в автоклав. За 4 часа постепенно нагрели до 250°, причем давление поднялось до 47 атм. При этой температуре выдержали 3 часа и оставили охлаждаться на 12 час. По охлаждении в автоклаве было давление 30 атм; газ состоял из водорода и фосфина.

Газообразные продукты выпускали через игольчатый вентиль. Смесь из автоклава извлекали 200 мл горячей воды и нейтрализовали соляной кислотой. Не прореагировавший фосфор отфильтровали с отсасыванием, промыли эфиром для того, чтобы отделить органические вещества, и высушили. Получено 4 г фосфора фиолетового цвета. Водный экстракт и эфир от промывки фосфора соединяли и нагревали на бане, отгоняя эфир. Выделившийся маслообразный слой извлекали бензолом, сушили сернокислым магнием и перегоняли. После отгонки бензола и непрореагировавшего фенола получено в вакууме при 80—90° (3 мм) 0,7 г (0,0064 г-мол.) бесцветного тяжелого масла с характерным запахом фосфинов; при атмосферном давлении т. кип. 150—160°, что соответствует фенилфосфину.

Из водного слоя отгоняли с водяным паром фенол и остаток упаривали до появления кристаллов. Отфильтровывали выпавшую поваренную соль, остаток вновь упаривали до появления кристаллов. Смесь охлаждали, отфильттровывали и перекристаллизовывали из воды. Получен 1 г органического вещества, дающего качественные реакции на фенилфосфиновокислый натрий: с сернокислой медью — голубой осадок, с хлорным железом — темнокоричневый, с хлористыми барием и кальцием — белый. При нагревании с цинковой пылью — характерный запах фосфинов. Однако анализ на фосфор показал содержание фосфора, большее вычисленного:

Найдено %: P 17,05; 17,01
$C_6H_5PO_3Na_2$. Вычислено %: P 15,2

Видимо, полученный фенилфосфиновокислый натрий загрязнен фосфатом натрия. Упаркой оставшегося фильтрата до кристаллизации, охлаждением и фильтрованием получено 1,4 г динатрийфосфата.

Увеличивая количество воды вдвое (до 7,2 мл — 0,4 г-мол.) при 150° за 8 час., 225 и 260° за 4 часа и соответственно максимальном давлении 60—90 атм, в результате аналогичной обработки получили только следы фосфинов, но из бензольного экстракта отгонкой получали от 1 до 2 г трифенилфосфата, перегонявшегося при 215° (4 мм); бесцветные кристаллы с т. пл. 48,5°. Литературные данные: т. пл. 49—50°; т. кип. 245° (11 мм).

Найдено %: P 9,26
$C_{18}H_{15}O_3P$. Вычислено %: P 9,50

Омылением продукта 10%-ным раствором едкого натра в течение 2 час. при кипячении получены фенол (положительная реакция с бромной водой

и хлорным железом) и фосфат натрия (положительная реакция с молибденовокислым аммонием). В каждом из этих опытов получен из водного слоя органический фосфорсодержащий продукт, видимо, нечистая фенилфосфиновая кислота и ~5 г смеси фосфата и фосфита натрия.

б) В отсутствие воды. Смесь 13,5 г. (0,09 г-мол.) фенолята натрия, 17 г (0,18 г-мол.) фенола и 3,96 г (0,12 г-мол.) красного фосфора нагревали в автоклаве 2 часа при 200 °. Давление достигло 52 атм. Далее, нагревали 1 час при 270°, давление достигло 56 атм. Остаточное давление по охлаждении автоклава — 30 атм. Газообразные продукты содержали фосфин. Обработку массы производили, как указано выше. При перегонке бензольного экстракта получено 3 г вещества с т. кип. 160° (3 мм). Фракционированием при атмосферном давлении получено 2,3 г продукта с т. кип. 258°; качественно он содержал только углерод и водород. По внешнему виду, анализу и температуре кипения продукт соответствует дифениловому эфиру.

Найдено %: С 83,8; Н 6,35
$C_{12}H_{10}O$. Вычислено %: С 84,4; Н 5,9

Таким образом, работа показала возможность получения ароматических фосфорорганических соединений непосредственным взаимодействием фенола или фенолята с элементарным фосфором.

ВЫВОДЫ

1. При нагревании фенола или смеси фенола и фенолята натрия с красным фосфором под давлением и в присутствии воды образуется смесь органических соединений, содержащих фосфор, в том числе фенилфосфин, дифенилфосфин и трифенилфосфат.

2. При нагревании смеси фенола, фенолята натрия и красного фосфора под давлением в отсутствие воды получается дифениловый эфир и следы фосфорорганических веществ неустановленного строения.

3. Фенол с красным фосфором в отсутствие воды как при атмосферном, так при и повышенном давлении не реагирует.

4. Высказано предположение о характере протекания реакции фосфора с фенолом в условиях проведенных опытов.

Поступило
28.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Менделеев, Основы химии, Госхимиздат, 1947, стр. 484, Э. В. Брицке и Н. Е. Пестов, Термическое получение фосфорной кислоты и высокопроцентных фосфатов, Труды Научн. ин-та по удобр., вып. 59, 1929.
2. В. Н. Ипатьев, В. И. Николаев, Ber. 61, 630 (1928); В. Н. Ипатьев, А. А. Введенский, А. В. Фрост, ЖОХ, 632 (1931).
3. J. Berthaud, C. r. 143, 1166 (1906).
4. J.-B. Senderens, Bull. [4], 1, 687 (1907).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 1

Б. А. НИКИТИН и М. Ф. ПУШЛЕНКОВ

О СОЕДИНЕНИИ СЕРОВОДОРОДА С ФЕНИЛГИДРАЗИНОМ

Методом изоморфного соосаждения Никитин [1] впервые получил соединения благородных газов с фенолом и толуолом. Соединения с фенолом имеют формулу $A \cdot C_6H_5OH$, а с толуолом $A \cdot 2C_6H_5CH_3$, где A обозначает атом благородного газа. Позднее было получено соединение радона с парахлорфенолом [2], которое имеет формулу $Rn \cdot 3ClC_6H_5OH$. Эти производные бензола дают аналогичные соединения с летучими гидридами и, в частности, с H_2S.

Террес и Фольмер [3] изучили диаграмму плавкости системы фенол-сероводород и установили наличие молекулярного соединения сероводорода с фенолом типа $H_2S \cdot 2C_6H_5OH$. Нами [4] при помощи специально разработанной методики была более точно определена диаграмма плавкости для этой системы и показано, что соединение фенола с H_2S имеет формулу $H_2S \cdot 3C_6H_5OH$. В работах Никитина [5, 6, 7] показано, что молекулярные соединения благородных газов и их аналоги — летучие гидриды — дают наиболее устойчивые соединения с фенолом.

Мы изучили одно из производных бензола — фенилгидразин с целью получения его соединения с сероводородом. Как известно из литературных данных [8], соединение фенилгидразина с сероводородом имеет формулу $H_2S \cdot C_6H_5OH$. Но в упомянутой работе [8] вызывает сомнение методика опытов и, следовательно, приведенная формула соединения. По всем признакам соединение способно диссоциировать. Авторы же этой работы не предпринимали особых мер предосторожности и анализировали полученное соединение обычным химическим методом, что нередко в таких случаях приводит к ошибочным выводам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение соединения фенилгидразина с сероводородом нами проводилось методом термическкго анализа по ранее разработанной методике для аналогичных систем [4]. Поскольку система содержит летучий компонент, необходимо было сначала определить диаграмму $t - p$ (температура — давление) для того, чтобы при снятии диаграммы плавкости внести поправку (при вычислении молекулярного соотношения компонентов) на содержание H_2S, оставшегося в газовой фазе. Применявшийся в этих исследованиях фенилгидразин имел т. пл. $19{,}1 \pm 0{,}1°$, сероводород — $85{,}0 \pm 0{,}3°$.

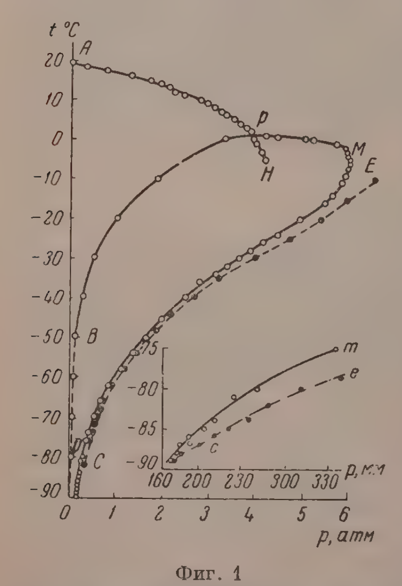
В стеклянную ампулу емкостью 1,0—1,5 мл отбирали навеску фенилгидразина и припаивали к запаянному с противоположного конца ртутному стеклянному манометру, градуированному до 8 атм. Затем из прибора откачивали воздух и в охлажденную жидким воздухом ампулу впускали H_2S из бюретки, градуированной с точностью до 0,1 мл. После этого конец стеклянной трубки, через который впускали сероводород, запаивался, в результате чего прибор оказывался герметически закрытым. Внутрь ампулы с фенилгидразином до ее припайки опускалась маленькая электромагнитная мешалка. Для достижения равновесного давления

в ампуле, ее выдерживали длительное время при определенной температуре в просматриваемом криостате или термостате. В это время жидкость интенсивно и непрерывно перемешивалась электромагнитной мешалкой. При установлении в сосуде равновесного давления производили запись его при температуре опыта.

Таблица 1

Температура в °С	Давление в атм	Температура в °С	Давление в атм	Температура в °С	Давление в атм	Температура в °С	Давление в атм
19,0	0,00	0,0	3,91	—14,0	5,48	—76,0	0,36
18,0	0,27	—1,0	3,96	—20,0	4,93	—80,0	0,27
		—3,0	4,08	—24,0	4,45	—81,0	0,24
17,0	0,71	—5,0	4,16	—26,0	4,12	—84,0	0,22
16,0	1,27			—28,0	3,88	—85,0	0,21
15,0	1,67	1,2	4,18	—30,0	3,62	—86,0	0,19
14,0	1,87	0,8	4,45	—32,0	3,36	—87,0	0,18
13,0	2,07	0,5	5,02	—34,0	3,12	—88,0	0,18
12,0	2,20	0,2	5,20	—36,0	2,70	—89,0	0,17
11,0	2,38	—1,0	5,70	—40,0	2,45	—90,0	0,16
10,0	2,78	—2,0	5,90	—44,0	2,12		
9,0	2,92	—3,0	5,92	—46,0	1,93		
8,0	3,05	—4,0	5,96	—50,0	1,60		
7,0	3,20	—5,0	6,00	—54,0	1,32		
6,0	3,30	—6,0	6,00	—58,0	1,09		
5,0	3,49	—7,0	5,98	—62,0	0,82		
4,0	3,60	—9,0	5,91	—66,0	0,65		
3,0	3,78	—11,0	5,80	—70,0	0,51		
2,0	3,86	—14,0	5,62	—74,0	0,40		

В табл. 1 приводятся полученные результаты, которые представлены графически на фиг. 1. В табл. 1 приведены данные, соответствующие кривой *APH* (первые 25 точек) и кривой *PMC* (остальные точки), изображенные на фиг. 1.



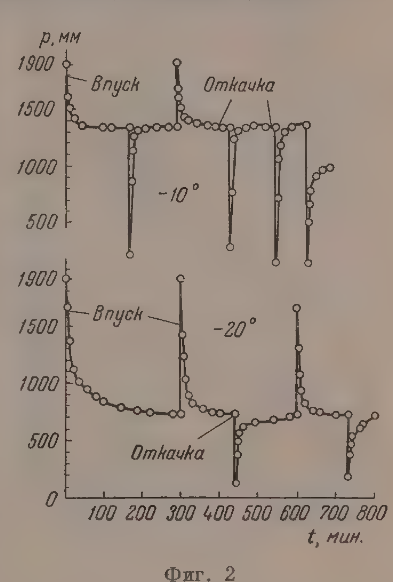
Фиг. 1

Кривая *APH* показывает изменение давления в зависимости от температуры при равновесии трех фаз: твердого фенилгидразина, жидкой фазы и газообразного H_2S. Кривая *PMC* относится к случаю, когда в равновесии находится газообразный сероводород, расплав и твердое соединение. Кривая *DBP* отвечает изменению упругости диссоциации твердого соединения на твердый фенилгидразин и газообразный сероводород. При этом отрезок *BP* был определен экспериментально, а *DB* вычислен (см. ниже).

Для сравнения приводится кривая *EC*, показывающая изменение упругости паров H_2S над ожиженным газом в зависимости от изменения температуры. На диаграмме отрезок *PH* характеризует метастабильное состояние трех фаз: твердого фенилгидразина, раствора фенилгидразина, насыщенного сероводородом, и газообразного H_2S. Пересечение двух кривых *APH* и *PMC* в точке *P* при 1,5° отвечает верхней эвтектической точке, в которой находятся в равновесии четыре фазы: твердый фенилгидразин, твердое соединение, расплав и газо-

образный H_2S. Точка C на диаграмме $t - p$ отвечает нижней эвтектической точке соединения и твердого H_2S, соответствующей температуре — 87,5°. Таким образом, в поле $DBPA$ имеем твердый фенилгидразин и газообразный H_2S. Поле $DBPMC$ отвечает совместному существованию твердого соединения и газообразного H_2S. Из этой диаграммы можно видеть, что в системе образуется соединение с максимальной температурой плавления 1,5° при максимальном давлении 6,0 атм.

Для определения упругости диссоциации соединения брали навеску в 6—8 г фенилгидразина, замораживали его до —15,0°, растирали в порошок без доступа влаги воздуха и засыпали в ампулу объемом 6—8 мл. Ампулу погружали в жидкий воздух и припаивали к ранее градуированному манометру. Далее, сосуд погружали в криостат и впускали в него сероводород. Сосуд выдерживали некоторое время при той или иной температуре в ожидании образования первых кристаллов соединения; после чего реакция образования идет сравнительно быстро. При каждом впуске свежей порции сероводорода давление поднималось, а затем падало до определенного, постоянного при данной температуре значения. Впуск свежих порций сероводорода можно было производить пока весь фенилгидразин не прореагирует с ним. При достаточном количестве образовавшегося соединения и установления равновесного давления, при заданной температуре, можно было отбирать H_2S из газовой фазы. В этом случае давление в сосуде будет каждый раз падать, а затем, вследствие диссоциации соединения, возрастать до равновесного значения, пока не разложится все соединение на фенилгидразин и сероводород. В качестве примера на фиг. 2 изображен ход достижения равновесного давления упругости диссоциации при последовательных впусках и отборах H_2S в опытах при —10 и —20°. Таким образом были определены упругости диссоциации соединения при различных температурах, которые представлены в табл. 2.



Фиг. 2

Таблица 2

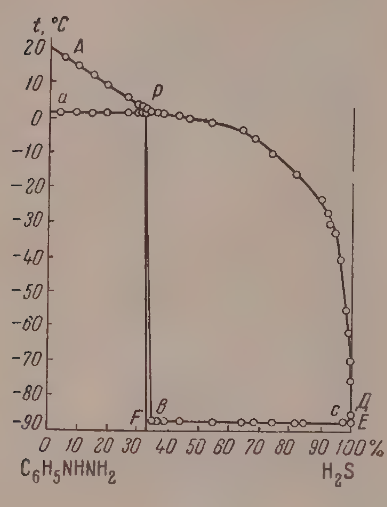
Упругость диссоциации в мм рт. ст.	Вычислено									
	2880	2510	1247	719	367	179	83	32	12	4	2
Температура в °C	1,4	0,0	—10	—20	—30	—40	—50	—60	—70	—80	—90

На основании приведенных в табл. 2 экспериментальных данных (при температурах от +1,4 до —50°) была составлена эмпирическая формула (1) зависимости упругости диссоциации от температуры, которая позволяет высчитать упругость диссоциации с точностью ± 3%.

$$\lg p = \frac{A}{T} + B, \qquad (1)$$

где p — давление в миллиметрах ртутного столба; T — абсолютная температура; A и B — постоянные величины, определяемые графически.

Экспериментальное определение упругости диссоциации соединения ниже —50° практически невозможно, так как при этих температурах равновесие устанавливается очень медленно. Поэтому упругость диссоциации была вычислена по формуле (1). Результаты определения упругости диссоциации нанесены на диаграмме t — p в виде кривой PBD, причем отрезок BD, как уже было указано выше, высчитан по формуле (1). Определив упругость диссоциации соединения при различных температурах ниже эвтектической точки, можно было вычислить температуру образования соединения по формуле Клапейрона, которая после некоторых преобразований имеет вид



Фиг. 3

$$\lg p = \frac{Q}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const.} \qquad (2)$$

Здесь p — упругость диссоциации газа в миллиметрах ртутного столба; Q — теплота образования соединения в кал/мол.; T — абсолютная температура; R — газовая постоянная.

Таким образом, Q находится сравнением формул (1) и (2), где $Q = 2{,}303\ R \cdot A$ или графически. Таким образом было получено значение Q равное 8500 кал/мол.

В системе фенилгидразин — H_2S наблюдается большое переохлаждение, поэтому определить диаграмму плавкости методом температурных остановок не представляется возможным. Линию ликвидуса определяли визуально, отмечая температуру исчезновения последнего кристалла при непрерывном перемешивании жидкости. Линию солидуса при температурах, близких к эвтектическим точкам, определяли ранее разработанным методом центрифугирования [9].

Реакционным сосудом служила стеклянная ампула объемом 1,0—1,5 мл. В ампулу со шлифом на одном конце отбирали навеску фенилгидразина и опускали в нее электромагнитную мешалку. Далее, из ампулы откачивали воздух и через кран, соединенный со шлифом, впускали нужное количество H_2S, конденсировали его и запаивали при температуре жидкого воздуха. После этого ампулу выдерживали при различных температурах для того, чтобы убедиться в отсутствии в ней соединения. При определении кривой ликвидуса содержимое ампулы нагревалось до расплавления, потом замораживалось жидким воздухом, после чего ампула погружалась в термостат или криостат в зависимости от температуры плавления. Ампула медленно нагревалась при интенсивном перемешивании содержимого в ней и наблюдалась температура исчезновения последнего кристалла. Результаты опытов по определению линии ликвидуса, представлены в табл. 3, на основании которой построена диаграмма плавкости фиг. 3.

Линия ликвидуса $APCД$ состоит из 3 кривых: кривая AP отвечает кристаллизации чистого фенилгидразина, PC — кристаллизации соединения и $CД$ — кристаллизации H_2S. На кривой ликвидуса определены две эвтектические точки: при 1,4 ± 0,1° отвечающая 33,3 мол. % H_2S, и при —87,5 ± 0,3°, отвечающая 99,8 мол. % H_2S.

Таблица 3

№ ампулы	Мол. % H_2S	Температура конца плавления в °C	№ ампулы	Мол. % H_2S	Температура начала плавления в °C
1	0,00	19,2			
2	4,80	17,4	2	3,50	+1,4
3	9,55	15,0	3	9,00	+1,4
4	14,56	12,7	4	14,20	+1,4
5	19,46	9,2	5	19,20	+1,4
6	26,20	5,8	6	26,10	+1,4
7	29,70	3,8	7	29,70	+1,4
8	31,23	3,0	8	31,20	+1,4
9	32,17	2,4	9	32,15	+1,4
10	32,50	2,0	10	32,70	+1,4
11	33,91	1,4	11	34,40	—87,5
12	34,76	1,2	12	35,10	—87,5
13	36,27	1,0	13	36,50	—87,5
14	38,44	0,8	14	39,10	—87,5
15	43,48	+0,2	15	44,00	—87,5
16	47,13	—0,2	16	54,80	—87,5
17	54,21	—2,0	17	64,40	—87,5
18	63,26	—6,2	18	68,30	—87,5
19	64,02	—7,6	19	74,00	—87,5
20	73,85	—10,5	20	81,50	—87,5
21	81,29	—16,8	21	94,40	—87,5
22	90,20	—24,0	22	96,10	—87,5
23	91,72	—28,0	23	99,00	—87,5
24	92,56	—31,0			
25	94,37	—33,5			
26	96,06	—41,0			
27	97,68	—54,5			
28	98,97	—62,0			
29	99,56	—70,5			
30	99,64	—75,5			
31	99,75	—85,5			
32	99,78	—87,5			
33	99,88	—86,0			
34	100,00	—85,0			

Определение линии солидуса производилось с той же навеской, которая использовалась для определения линии ликвидуса или точно так же приготовлялась новая.

Содержимое ампулы замораживали, затем ее опускали в тающий лед или хлороформ, где она находилась до 20 мин. После этого она погружалась вниз капилляром в стакан центрифуги, наполненный тающим льдом или хлороформом (температура плавления —63°) и центрифугировалась в течении 3 мин. при 3000 об/мин. Далее, ампулу вынимали и наблюдали наличие или отсутствие жидкой фазы в капилляре. При наличии жидкой фазы ампулу погружали в криостат вниз капилляром, замораживали жидкую фазу и определяли температуру плавления ее. При составах, более бедных сероводородом, чем соединение, после центрифугирования при 0° жидкая фаза отсутствовала, при составах, более богатых, — всегда наблюдалась. В случае отсутствия жидкой фазы ампулу погружали в тающий диметиланилин с т. пл. 2,0 ± 0,1°, а затем центрифугировали в нем. После центрифугирования всегда наблюдалась в капилляре жидкая фаза, что давало основание считать, что фенилгидразин не образует твердого раствора с H_2S. После этого ампулу погружали в криостат, замораживали жидкость в капилляре, а затем наблюдали плавление содержимого в капилляре, которое всегда плавилось при 1,4 ± 0,1° (в образцах от № 1 до 10). На основании этих данных была построена линия солидуса *AP* на диаграмме плавкости фиг. 3, которая проходит между 0 и 2° и отвечает температуре 1,4 ± 0,1°.

В опытах с ампулами от № 11 до 23 при центрифугировании при —63° (хлороформ) всегда наблюдалась жидкая фаза в капилляре, которая после замораживания плавилась при —87,5 ± 0,3°, что соответствует нижней эвтектической точке на диаграмме плавкости. На основании этих данных была нанесена линия солидуса *bc*, отвечающая этой температуре на диаграмме плавкости.

После опыта ампулу вскрывали и определяли ее объем. Из этого объема вычитали объем мешалки и жидкой или твердой фазы. Таким образом нам был известен объем газовой фазы в ампуле. По диаграмме *t—p* вычислялось количество сероводорода, оставшегося в газовой фазе, который вычитали из взятого на опыт. Так как максимальное давление в системе не превышало 6,0 атм, то поправка на объем газовой фазы составляла 2,0—2,5% по отношению ко взятому на опыт. На линии солидуса при 0° до 32,7 мол.% H_2S жидкая фаза не наблюдалась, а начиная с 34,4 мол. % H_2S и выше она отсутствует при температуре ниже —87,5°.

Несмотря на то что явно выраженного максимума на кривой ликвидуса не имеется, наличие резкого перехода линии солидуса от 1,4 до —87,5° в интервале 1,7 мол.% H_2S доказывает, что в системе

$$C_6H_5NH \cdot NH_2—H_2S$$

образуется соединение фенилгидразина с H_2S. Линия *PbF*, вдоль которой система состоит из одного компонента — соединения, в пределах ошибки опыта может быть проведена через точку *P* на оси абцисс, отвечающую 33,3 мол.% H_2S. Отсюда формула соединения будет $H_2S \cdot 2C_6H_5NH \cdot NH_2$.

Зная, что H_2S является аналогом благородных газов, можно было ожидать, что радон будет с ним изоморфно соосаждаться, образуя с фенилгидразином аналогичное соединение. Для выяснения этого вопроса нами в широком интервале температур (—10÷—70°) была проведена серия опытов для изучения действия газообразной смеси сероводорода с радоном на твердый фенилгидразин. При этом установлено, что радон не вступает в соединение, даже в опытах, где 90% взятого сероводорода реагирует с фенилгидразином с образованием $H_2S \cdot 2C_6H_5NH \cdot NH_2$.

Поэтому H_2S, в данном случае, нельзя рассматривать, как аналог благородных газов. Следовательно, полученное соединение $H_2S \cdot 2C_6H_5NH \cdot NH_2$ также нельзя отнести к типу молекулярных соединений с ван-дер-ваальсовой связью, более вероятно, что его следует отнести к аммониевым соединениям типа $(C_6H_5NH \cdot NH_3)_2S$, где роль аммиака играет фенилгидразин.

ВЫВОДЫ

1. Методом термического анализа определена диаграмма плавкости системы $C_6H_5NH \cdot NH_2—H_2S$. Установлено, что в системе отсутствует явно выраженный максимум. Линия состава проходит через переходную точку, где максимум и эвтектическая точка совпадают и отвечают составу 33,3 мол.% H_2S при 1,4 ± 0,1°, что соответствует соединению типа $(C_6H_5NH \cdot NH_3)_2S$.

2. Определена диаграмма *t—p* при наличии трех фаз — твердой, жидкой и газообразной для введения поправки на количество летучего компонента, оставшегося в газовой фазе при снятии диаграммы плавкости.

3. Определена упругость диссоциации твердого соединения на твердый фенилгидразин и газообразный H_2S. При 0° упругость диссоциации составляет 3,3 атм, что характеризует малую устойчивость данного соединения.

По данным упругости диссоциации определена теплота образования соединения из твердого фенилгидразина и газообразного H_2S, которая равна 8500 кал/мол.

4. Установлено, что радон изоморфно не соосаждается с соединением фенилгидразинна с H_2S и не образует с фенилгидразином аналогичного соединения. Поэтому полученное соединение нельзя отнести к классу молекулярных, а следует рассматривать как аммониевое соединение, т. е. типа $(C_6H_5NH \cdot NH_3)_2S$.

Радиевый институт им В. Г. Хлопина
Академии наук СССР

Поступило
20. III. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Никитин, Изв. АН СССР, ОХН 1940, № 1, 38; ДАН 24, 8—9, 570 (1940).
2. Б. А. Никитин и Э. М. Иоффе, ДАН 85, 4 (1952).
3. E. Terres u. Vollmer, Petroleum Z. 31 Nr. 19.1 (1935).
4. Б. А. Никитин, М. П. Ковальская и М. Ф. Пушленков, Изв. АН СССР, ОХН 1951, № 6, 661.
5. Б. А. Никитин, ДАН 24, 6, 564 (1939).
6. Б. А. Никитин, ЖОХ 9, 13, 1167 (1939).
7. Б. А. Никитин, ЖОХ 9, 13, 1167 (1939).
8. R. W. Borgenson a. J. A. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc. 51, 1453 (1929).
9. Б. А. Никитин и М. П. Ковальская, Изв. АН СССР, ОХН 1952, № 1, 24.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 1

Е. Н. ЕГОРОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ВЫДЕЛЕНИЯ И ВЕСОВОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ

СООБЩЕНИЕ 2. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ

Исследование методики выделения кремневой кислоты из раствора путем дегидратации показало, что полного выделения кислоты путем двукратной дегидратации, даже при соблюдении оптимальных условий, не достигается. Систематические расхождения в параллельных пробах для найденных значений SiO_2 заставили предположить, что количество выделенной из раствора кремневой кислоты зависит не только от условий дегидратации и дальнейшей обработки выделенного осадка, но и от предшествующего ей процесса полимеризации кремневой кислоты. Если в процессе выпаривания кислых растворов полимеризация кремневой кислоты не протекает полностью, то в сухом остатке некоторая часть кремневой кислоты остается в форме простейших, неполимеризованных частиц. При дальнейшей обработке сухого остатка и растворении солей эта часть неполимеризованной или мало полимеризованной кремневой кислоты переходит снова в раствор.

Вопрос о полимеризации кремневой кислоты также тесно связан с полнотой выделения ее при помощи коагулянтов ускоренными методами. Естественно, что полнота выделения кремневой кислоты при помощи коагулянтов зависит от полноты перехода кремневой кислоты в коллоидное состояние, т. е. от глубины прошедшего процесса полимеризации. Это положение не является новым. Вейс и Зигер [1] еще в 1940 г. пришли к выводу о небходимости предварительной обработки находящейся в растворе кремневой кислоты концентрированными растворами минеральных кислот с целью наиболее полного перехода ее в коллоидное состояние перед введением коагулянта.

Вопросы о том, насколько полно протекает процесс полимеризации кремневой кислоты в водном растворе и является ли он обратимым, до настоящего времени остаются неясными. Опубликованные исследования процесса полимеризации кремневой кислоты проводились в условиях, не отвечающих условиям ее аналитического определения, и поэтому не могут быть в полной мере использованы для выяснения поведения кремневой кислоты в ходе анализа. Миллиус и Грошуфф [2] исследовали процесс полимеризации кремневой кислоты в нейтральных растворах.

Для получения растворов кремневой кислоты авторы пользовались раствором бисиликата натрия ($Na_2Si_2O_5$), нейтрализованным соляной кислотой. Авторы отмечают, что при быстрой нейтрализации раствора бисиликата равным объемом соляной кислоты при температуре 0° полученный нейтральный раствор кремневой кислоты не реагирует с белком, но после длительного нагревания или продолжительного стояния при прибавлении белка появляется помутнение раствора.

В случае дробной нейтрализации раствора бисиликата соляной кислотой с нагреванием, после прибавления новых порций соляной кислоты, полученный нейтральный раствор при прибавлении белка образует оса-

док. Так как растворы кремневой кислоты, не реагирующие с белком, после нескольких дней стояния приобретают эту способность, авторы приходят к выводу, что кремневая кислота в нейтральном растворе более стабильна в форме полимеров. На основании своих исследований авторы условно делят различные по степени полимеризации кремневые кислоты на две группы: α- и β-кремневую кислоту.

Понятие α-кремневая кислота, введенное авторами цитируемой работы, является условным, так как под ним понимаются различные по степени полимеризации кремневые кислоты, молекулы которых не достигли той величины, при которой возможно их осаждение белком. β-Кремневой кислотой авторы называют более полимерные формы кремневой кислоты, осаждающиеся белком. Предел полимеризации (т. е. степень сложности) α-кремневой кислоты авторами не дается; указывается только, что полученные растворы простейших кремневых кислот с течением времени подвергаются полимеризации, скорость которой возрастает при нагревании растворов. Флемминг [3] указывает, что присутствие в растворе кремневой кислоты малых количеств кислот и щелочей ускоряет переход ее из истинного раствора в коллоидный.

Вильштеттер, Краут и Лобингер [4] исследовали процесс полимеризации кремневой кислоты в солянокислых растворах при pH от 1 до 3,5. Для получения раствора кремневой кислоты они подвергали гидролизу четыреххлористый кремний. Определение криоскопическим методом молекулярного веса кремневой кислоты в растворе показало, что полученная таким путем кремневая кислота соответствует дикремневой кислоте.

В случае нейтрализации образующейся в процессе гидролиза четыреххлористого кремния соляной кислоты авторы получали растворы кремневой кислоты, по молекулярному весу соответствующие монокремневой кислоте. Области устойчивого состояния в зависимости от pH раствора для монокремневой и дикремневой кислот не совпадают. Монокремневая кислота наиболее устойчива в растворах при pH 2—3, тогда как дикремневая кислота наиболее устойчива при более низком значении pH, а именно 1—2.

При стоянии растворов простейших кислот средний молекулярный вес их постепенно увеличивается и уменьшается способность к диффузии, вследствие происходящего процесса укрупнения и усложнения молекул — образования сложных полимеров. По наблюдениям авторов, средний молекулярный вес кремневой кислоты, реагирующей с белком, превышает молекулярный вес гексакремневой кислоты. Авторы вводят понятие оликокремневых кислот, понимая под этим более сложные кремневые кислоты, чем дикремневая кислота, но все же не настолько сложные, чтобы реагировать с белком. Оликокремневые кислоты относятся к тем формам кремневых кислот, которые Миллиус и Грошуфф относят к α-кремневой кислоте.

Работы приведенных выше авторов указывают на то, что процесс полимеризации кремневой кислоты идет во времени и что увеличение кислотности и температуры раствора способствует увеличению скорости полимеризации кремневой кислоты. Процесс этот не исследован с количественной стороны и неясным остается вопрос о наличии подвижного равновесия между отдельными формами кремневой кислоты. На возможность существования такого подвижного равновесия в этом сложном полимерном ряду кремневых кислот имеются в литературе отдельные указания. Так, например, Вильштеттер, Краут и Лобингер [5] отмечают, что в растворах кремневой кислоты, наряду со сложными полимерами, могут находиться также и более простые ее формы. На существование взаимных переходов одной формы в другую указывают Берестнева, Корецкая и Каргин [6], исследовавшие при помощи электронного микроскопа золи кремневой кислоты.

Вопрос об обратимости процесса полимеризации кремневой кислоты

имеет принципиальное значение при аналитическом определении ее, поэтому изучение условий, способствующих смещению равновесия в сложном полимерном ряду кремневых кислот, необходимо для объективной оценки существующих методик аналитического определения ее.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика определения и описание опытов

С целью изучения процесса полимеризации кремневой кислоты нами были выполнены серии опытов, ставивших своей задачей выяснить влияние природы минеральной кислоты, ее концентрации, влияние присутствия солей, а также и длительности нагревания на полимеризацию кремневой кислоты. При исследовании процесса полимеризации кремневой кислоты при заданных условиях нами производилось количественное определение форм кремневой кислоты, находящихся в растворе.

Известно, что коллоидные растворы кремневой кислоты не реагируют с молибденовой кислотой с образованием кремнемолибденового комплекса. Таким образом, колориметрическим методом мы можем определять только ту часть кремневой кислоты, которая находится в форме простейших молекул или, во всяком случаае, находящуюся в начальной стадии процесса полимеризации. Известно также, что кремневая кислота в коллоидном состоянии при введении коагулянтов подвергается процессу коагуляции и может быть легко отделена от раствора фильтрованием. Опыт показал, что после соответствующей обработки раствора количество кремневой кислоты, найденной колориметрическим определением и выделением при помощи желатины, не составляет 100% по отношению к общему ее количеству, введенному в раствор. Из этого следует, что в растворе после соответствующей его обработки мы находим не только просто построенные молекулы, реагирующие с молибденовой кислотой, и сложные частицы, коагулируемые желатиной, но и формы ее, занимающие промежуточное положение в отношении сложности: недостаточно простые, для того чтобы реагировать с молибденовой кислотой, и недостаточно сложные по строению, для того чтобы быть способным коагулироваться желатиной.

Мы вводим, в соответствии с этим, следующее деление форм кремневой кислоты по степени сложности ее частиц: 1) α-кремневая кислота — различные кремневые кислоты в начальной стадии процесса полимеризации, способные реагировать с молибденовой кислотой с образованием кремнемолибденового комплекса; 2) β-кремневая кислота — кремневые кислоты, которые уже не реагируют с раствором молибденовой кислоты, но еще недостаточно полимеризованы, чтобы коагулироваться при действии желатины; 3) γ-кремневая кислота — глубоко полимеризованные формы кремневых кислот, достигшие размеров коллоидных частиц (т. е. золь кремневой кислоты) или приближающиеся к ним по сложности строения.

α- и γ- кремневую кислоту мы имеем возможность определять непосредственно. Содержание β-кремневой кислоты устанавливалось по разности между взятым для опыта количеством SiO_2 и суммой найденных величин α- и γ-кремневой кислоты.

В приводимых ниже таблицах даются все три формы кремневой кислоты. Сопоставляя нашу классификацию с классификацией, предложенной Миллиусом и Грошуффом, отметим, что этими авторами выделены по степени сложности молекул только две формы кремневых кислот: α- и β-формы. β-Форма Миллиуса и Грошуффа отвечает нашей γ-форме; α-форма Миллиуса и Грошуффа разделена нашей классификацией на α- и β-формы; реактивом на α-форму служит молибденовая кислота. Вильштеттером, Краутом и Лобингером дифференцируется α-кремневая кислота Миллиуса и Грошуффа на моно-, ди- и оликокремневые кислоты, но экспериментального определения этих форм авторами не дается.

Полимеризация кремневой кислоты исследовалась в солянокислых, азотнокислых и сернокислых растворах. Влияние изменения концентрации минеральной кислоты изучалось в интервале от нулевой кислоты до кислотности, соответствующей 8 N. В этом же интервале кислотности исследовалось влияние присутствия солей натрия на характер и скорость полимеризации кремневой кислоты. Длительность нагревания изменялась от 0,25 до 1 часа.

Все приведенные ниже опыты велись со стандартным раствором кремнекислого натрия, содержавшим $4 \cdot 10^{-3} SiO_2$ в 1 мл раствора. Стандартный раствор готовился сплавлением 1 г прокаленного до постоянного веса при 1100° кремнезема (SiO_2) с пятикратным количеством углекислого натрия (б/в). Чистота применяемого кремнезема испытывалась обработкой плавиковой и серной кислотами. Содержание нелетучих примесей при этой обработке составляло 0,1%. Эта величина учитывалась при расчете навески. Сплав растворялся в воде и объем раствора доводился до 250 мл. Колориметрическое определение кремневой кислоты в этом растворе показало, что вся она находится в α-форме. Для каждого опыта бралось 20 мл стандартного раствора, что соответствовало 80 мг SiO_2. В раствор вводилось заданное количество кислоты. Объем исследуемого раствора во всех случаях доводился дестиллированной водой до 100 мл. Нагревание производилось кипящей водой; колба с исследуемым раствором, снабженная обратным холодильником, погружалась в водяную баню с кипящей водой. После нагревания в течение заданного времени раствор быстро охлаждался током водопроводной воды и пипеткой отбиралось 5 мл раствора для колориметрического определения кремневой кислоты.

Колориметрическое определение кременевой кислоты производилось по окраске желтого кремнемолибденового комплекса. К оставшемуся раствору (95 мл), нагретому до 70°, прибавлялся раствор желатины (5 мл 2%-ного раствора) и в случае выпадения из раствора кремневой кислоты осадка он после 10—15-мин. отстаивания отделялся от раствора фильтрованием. Выделившаяся кремневая кислота количественно переносилась на фильтр и промывалась горячим раствором разбавленной кислоты (5 : 95). Фильтр с осадком озолялся и кремневая кислота прокаливалась при 1040—1060° до постоянного веса. Прокаленный кремнезем испытывался на чистоту обработкой плавиковой и серной кислотами.

Полимеризация кремневой кислоты в слабокислых растворах и растворах, близких к нейтральным

Исследование процесса полимеризации кремневой кислоты в солянокислых растворах, близких к нейтральным, и слабокислых производилось при pH от 7,8 до 1,2. Методика отличалась от описанной выше тем, что пробы для определения α-кремневой кислоты отбирались в процессе нагревания через заданные отрезки времени. По окончании опыта в раствор вводилась желатина для коагуляции γ-кремневой кислоты, если бы она образовалась. Ни в одном случае γ-кремневой кислоты обнаружено не было (кроме опыта с введением в раствор хлористого натрия). Порции раствора (по 5 мл), отобранные для определения α-формы, разбавлялись в мерных колбах до 50 мл водой и в полученных растворах производилось колориметрическое определение SiO_2. После двухчасового стояния в этих же разбавленных растворах производились повторные определения SiO_2.

Было установлено (табл. 1), что при pH 1,2 при нагревании даже в течение 2 час. не наблюдается полимеризации кремневой кислоты. Повторные определения кремневой кислоты в разбавленных растворах после двухчасового стояния при комнатной температуре также не обнаружили ее полимеризации. При повышении pH раствора (от 1,9 до 3,7) наблюдается после нагревания полимеризация кремневой кислоты, причем в течение первых 15—30 мин. она достигает максимального значения, а при даль-

Таблица 1

pH раствора	Найдено α-формы кремневой кислоты в % к первоначальному ее количеству после нагревания				Повторные определения α-формы в % к первоначальному количеству после 2 час. стояния			
	15 мин.	30 мин.	1 час.	2 часа	15 мин.	30 мин.	1 час.	2 часа
1,2	102	101	102	102	100	101	101	101
1,9	80	91	89	94	82	84	92	98
3,05	91	80	89	95	—	—	—	—
3,2	93	99	101	100	91	92	96	100
3,5	81	93	97	100	90	97	98	—
3,7	92	102	101	102	102	102	101	102
7,8	54,6	50,6	44,4	50,0	59	56	48	53
7,4*	50,6	50	45,6	47,2	54	54	49	—

* Прибавлено 3 г NaCl на 100 мл раствора.

нейшем нагревании происходит обратный процесс деполимеризации — переход более сложных молекул в более простые, способные реагировать с молибденовой кислотой. Повторное определение кремневой кислоты через 2 часа в разбавленных растворах также показало наличие в некоторых случаях обратного перехода β-формы в α-форму.

В растворах, близких к нейтральным (pH 7,8), скорость процесса полимеризации значительно увеличивается; после 15-мин. нагревания почти половина находящейся в растворе кремневой кислоты переходит в β-форму, не реагирующую с молибденовой кислотой и не коагулируемую желатиной. При дальнейшем нагревании 30 мин. и 1 час полимеризация продолжается, но переход из α-формы в β-форму протекает значительно медленнее. При более длительном нагревании (2 часа) наблюдается обратный процесс: переход β-формы в α-форму, т. е. процесс деполимеризации. Обратный процесс наблюдается также при стоянии разбавленных растворов. Состояние системы в приведенных растворах определяется равновесием $\alpha \rightleftarrows \beta$.

Присутствие значительных количеств хлористого натрия в растворах, близких к нейтральным, изменяет характер полимеризации. Количество найденной в растворе α-формы (после 15 мин. нагревания) также составляет 50% от ее первоначального содержания, но в то же время в растворе образуются хлопья кремневой кислоты. Это указывает на то, что протекает более глубокая полимеризация — переход β-формы в γ-форму. Состояние системы в этом случае определяется более сложным равновесием: $\alpha \rightleftarrows \beta \rightleftarrows \gamma$. В разбавленных растворах, содержащих хлористый натрий, после стояния или длительного нагревания также наблюдается обратный переход β-формы в α-форму.

Для выяснения роли аниона на полимеризацию кремневой кислоты были проведены опыты с растворами, содержащими в варьирующих количествах сернокислый и азотнокислый натрий, при pH 7,3—7,7.

В растворах (табл. 2) с малым содержанием (опыт 1) и значительным содержанием (опыт 2) азотнокислого натрия характер и скорость полимеризации остаются аналогичными солянокислым растворам. Также в присутствии значительных количеств $NaNO_3$ уже после 15-мин. нагревания наблюдается появление хлопьев кремневой кислоты. В растворе с малым содержанием сернокислого натрия (опыт 3) начальная скорость полимеризации значительно меньше, чем в солянокислых и азотнокислых растворах при аналогичных условиях, и только после двухчасового нагревания ее содержание в растворе составляло 45%, приближаясь к данным, полученным для солянокислых и азотнокислых растворов. Присутствие значительных количеств Na_2SO_4 (опыт 4) в начальные периоды (15 и 30

Таблица 2

№ по пор.	Содержание солей в г/100 мл		pH раствора	Найдено α-кремневой кислоты в % к первоначальному ее количеству после нагревания				Повторное определение (α-формы) после 2 час. стояния в % к первоначальному количеству			
				15 мин.	30 мин.	1 час	2 часа	15 мин.	30 мин.	1 час	2 часа
1	$NaNO_3$	0,68	7,3	57	52,5	44,4	47	58	56	49	56
2		3,0	7,7	44	44	47	47	50	47	48	49
3	Na_2SO_4	0,5	7,5	84	81	61	45	82	45	62	51
4		3,0	7,5	93	89	61	47	99	90	65	44

мин.) еще более замедляет переход α-формы в β-форму, но при двухчасовом нагревании количество α-формы падает до 47%. При этом не происходит выпадения хлопьев кремневой кислоты, а наблюдается только опалесценция раствора. Таким образом, в сернокислом растворе вторая стадия полимеризации (переход β→γ) начинается только после длительного нагревания раствора.

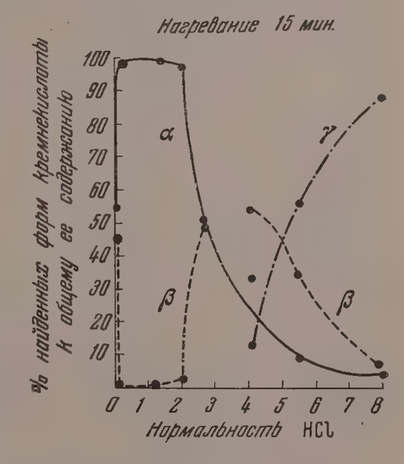
Нам представляется, что при нейтрализации раствора кремнекислого натрия выделившаяся кремневая кислота подвергается процессу полимеризации:

$$Na_2SiO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2SiO_3;$$

$$n\,H_2SiO_3 = H_{2m}\,Si\,n\,O\,(2n + m) + (n - m)\,H_2O,$$

где $m < n$, и в процессе полимеризации значение n возрастает, т. е. молекулы кремневой кислоты усложняются и укрупняются.

На основании полученных данных процесс полимеризации кремневой кислоты представляется процессом обратимым. Присутствие солей и повышение температуры смещает равновесие вправо, т. е. способствуют образованию полимерных форм кремневой кислоты. Присутствие в растворе малых количеств кислоты (при pH 1), наоборот, смещает равновесие влево, т. е. способствует обратному процессу—деполимеризации.



Фиг. 1

Полимеризация кремневой кислоты в кислых растворах

Солянокислые растворы. Влияние изменения концентрации соляной кислоты исследовалось в интервале от 1,4 до 8 N кислотности. Зависимость полимеризации от длительности нагревания исследовалась для времени: 15 мин., 30 мин. и 1 час. Полученные данные иллюстрируются графиками 1, 2 и 3. Каждая точка на графике является средним значением из данных нескольких параллельных опытов. Расхождение между значениями найденных содержаний α- и γ-форм кремневой кислоты в параллельных опытах не превышало 1—2%, а те случаи, когда результаты параллельных опытов были менее воспроизводимыми, оговариваются особо в тексте.

Из приведенных данных видно (фиг.1), что после 15 мин. нагревания раствора, содержащего 5% HCl * (что соответствует 1,37 N), полимериза-

* Здесь и в дальнейшем изложении принято выражение концнтрацим кислоты, отвечающее числу граммов на 100 мл раствора.

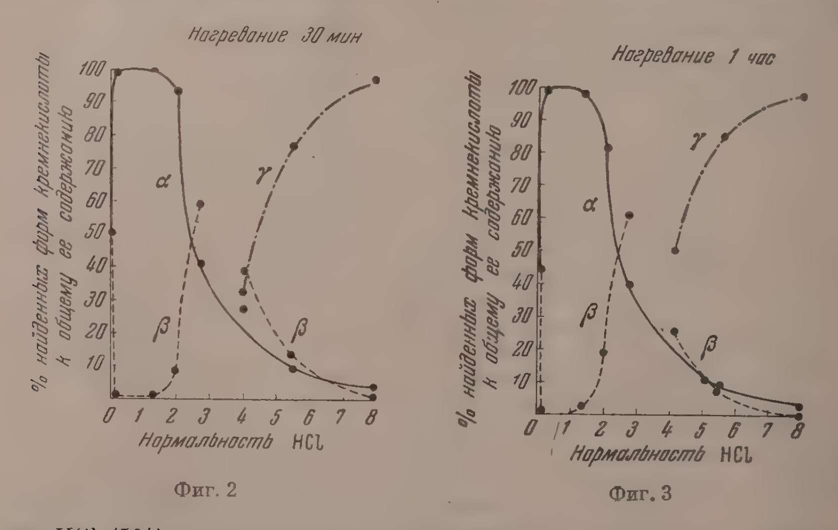
ции кремневой кислоты не наблюдается; колориметрическое определение показывает, что вся имеющаяся в растворе кремневая кислота находится в α-форме. Даже при кислотности, соответствующей $2N$, полимеризация при тех же условиях нагревания, почти не наблюдается.

При увеличении концентриции HCl до 10% ($2{,}7\,N$) уже после 15 мин. нагревания только 50% кислоты от начального содержания находится в α-форме, остальная часть — в форме более сложных укрупненных молекул, но все же не достигших достаточной крупности, чтобы коагулировать при помощи желатины. Состояние системы в этом случае определяется равновесием: $\alpha \rightleftarrows \beta$. Расхождение между найденными количествами α-формы в параллельных опытах составляет 5% (48 и 53%) Это говорит о неустойчивом состоянии равновесия между α- и β-формами.

При дальнейшем увеличении концентрации HCl до 15% ($4N$) простейшей формы кремневой кислоты остается только 33%, но в то же время обнаруживается третья форма — γ-кремневая кислота. Скорость перехода β-формы в γ-форму меньшая, чем скорость перехода α-формы в β-форму. Поэтому в растворе содержится значительное количество промежуточной формы (β). Состояние системы делается более сложным, определяясь равновесием трех форм: $\alpha \rightleftarrows \beta \rightleftarrows \gamma$.

С дальнейшим повышением концентрации HCl содержание α- и β-форм уменьшается, а γ-формы растет. При концентрации HCl, равной 30% ($8N$), содержание α-формы составляет в среднем 4% и основной формой является γ-кремневая кислота. Отметим для этой концентрации HCl, что в то время как для α-формы повторные опыты дают удовлетворительную воспроизводимость результатов, для γ-формы наблюдается значительный разброс цифр (от 76,7 до 94,5%), соответственно отражающихся и на цифрах для β-формы, получаемых по разности. Это говорит о большой лабильности равновесия $\beta \rightleftarrows \gamma$-форм и нечеткости границы между ними.

Опыты более длительного получасового нагревания растворов в тех же условиях (фиг. 2) показали, что при относительно небольших концентра-



Фиг. 2

Фиг. 3

циях HCl (5%) полимеризации практически нет, как это было отмечено и для 15-минутных опытов. С повышением концентрации HCl полимеризация идет глубже. чем в соответствующих опытах более кратковременного нагревания. Таким образом, повышение продолжительности нагревания при прочих равных условиях смещает равновесие в сторону образования более сложных частиц. Начиная с концентрации HCl, равной 15%, по-

является γ-кремневая кислота. При 20%-ной концентрации HCl резко увеличивается содержание в растворе γ-формы, но цифры найденных содержаний плохо воспроизводимы. При 30 % HCl результаты определений α- и γ-форм хорошо воспроизводимы, что говорит о большей устойчивости в этих условиях равновесия, но β-форма почти отсутствует, поэтому система характеризуется равновесием $\alpha\text{-} \rightleftarrows \gamma$-форм.

Дальнейшее увеличение продолжительности нагревания (фиг.3) дало принципиально ту же картину, с несколько большим смещением равновесия $\alpha \rightleftarrows \beta \rightleftarrows \gamma$ в сторону образования более полимерных форм. Появление γ-формы наблюдалось уже при 10% HCl, так как после прибавления желатины раствор опалесцировал.

Солянокислые растворы, содержащие значительное количество солей хлористого натрия и хлористого алюминия. В описанных выше сериях опытов растворы содержали лишь небольшие количества натрия, образовавшегося при подкислении исходного раствора. Специальные опыты, проведенные в тех же условиях, имели целью выяснить роль больших концентраций NaCl (до 3 г на 100 мл) и $AlCl_3$ (до 80 мг на 100 мл). Соответственные соли вводились в раствор. Полученные данные сведены в табл. 3.

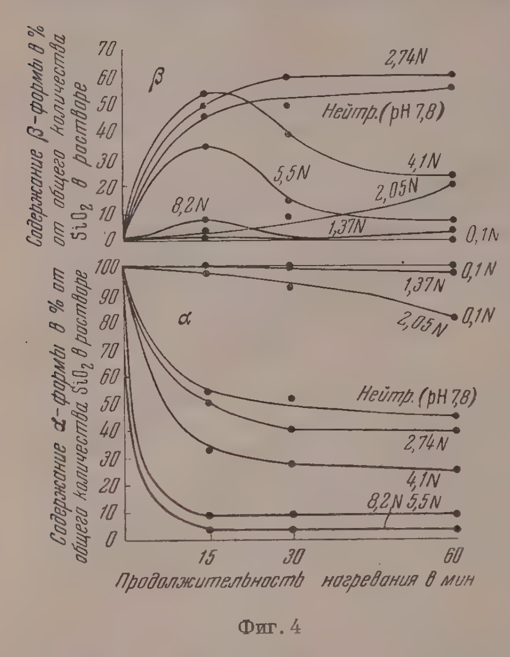
Таблица 3

Концентрация HCl		Найдено форм кремнекислоты в % к общему содержанию ее в растворе после 0,5-час. нагревания								
					в присутствии NaCl			в присутствии $AlCl_3$		
в N	в г/100 мл	α	β	γ	α	β	γ	α	β	γ
0	0	50,6	49,4	—	50	—	—			
1,37	5	97,5 100,0 98,8	1,2	—	98,1 95,6 96,8	3,2	—	93,8 96,2 95	5	—
2,74	10	40,0 41,2 40,6	59,4		38,8 37,5 38,1	61,9	—	42,5 38,8 40,6	59,4	—
5,48	20	9,7 9,4 9,5	14,6	71,3 80,4 75,9	8,8 8,1 10,9 10,6 9,6	18,8	64,6 76,0 74,0 71,7 71,6	9,4 10,0 9,7 8,8 9,5	20,3	67,0 72,3 72,1 70,2
8,22	30	3,3 2,5 3,1 3,0	0,3 0,7	96,4 96,8 97,1 96,8	3,7 3,1 3,4	3,5	92,5 93,7 93,1	3,1 3,1	1,1	95,3 96,0 95,65

Как видно из табл. 3, введение NaCl и $AlCl_3$ почти не сказывается на первой стадии полимеризации; содержание α-формы остается почти тем же. Вторая стадия полимеризации — переход β- в γ-форму, повидимому, несколько тормозится присутствием солей, в большей мере NaCl, в меньшей — $AlCl_3$. Содержание γ-формы при 20 и 30% HCl ниже в случае полимеризации в присутствии солей.

Приведенный экспериментальный материал дает достаточно четкую количественную характеристику хода процесса полимеризации кремневой кислоты в солянокислых растворах в пределах изученных концентраций кислоты и продолжительности нагревания. Опыты показали, что

с течением времени для всех заданных концентраций HCl устанавливается более или менее устойчивое равновесие между формами кремневой кислоты (фиг. 4.). Исключение представляют растворы, близкие к нейтральным; здесь идет быстрое падение содержания α-кремневой кислоты до 50—54% от начального его содержания и при увеличении продолжительности нагревания не устанавливается устойчивого равновесия между α- и β-формами кремневой кислоты (фиг. 4.).



Фиг. 4

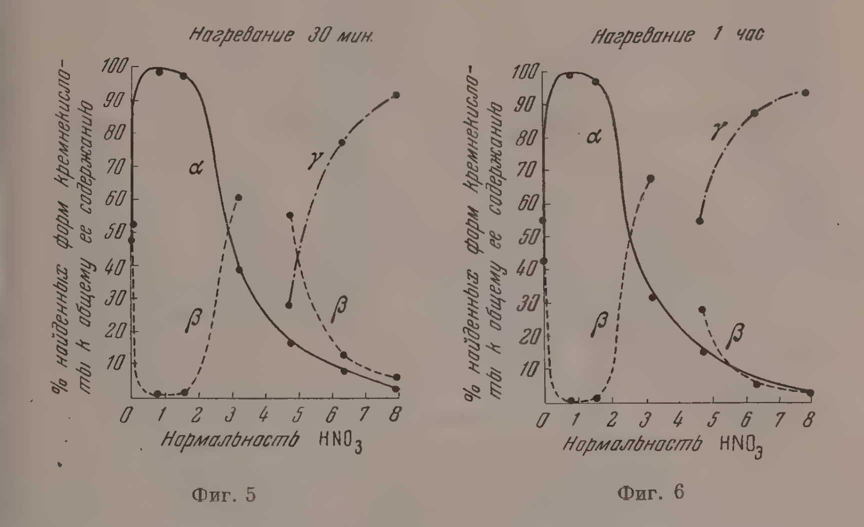
В очень слабокислых растворах (pH 1,9—3,7) сначала (после 15—30 мин. нагревания) идет относительно небольшое падение содержания α-формы (до 80% от начального), а при дальнейшем нагревании превалирует обратный процесс деполимеризации и содержание α-формы растет, приближаясь к исходному. При pH 1,2, т. е. в еще более кислом растворе, полимеризации не наблюдается вовсе даже после 2-часового нагревания. При дальнейшем повышении кислотности, отвечающей 1,4 *N*, картина почти не изменяется: при нормальности 1,4 наблюдается очень слабо выраженное падение содержания α-формы во времени. Таким образом, область кислотностей от 0,1 до 1 *N* должна считаться наиболее благоприятной для устойчивого состояния кремневой кислоты в простейшей форме (в пределах изученного времени).

Повышение кислотности выше 1,4 *N* приводит к полимеризации кремневой кислоты, тем более ярко выраженной, чем выше кислотность. Это сказывается в быстром падении содержания α-формы в первые периоды нагревания (15 мин.) и более медленном — при дальнейшем нагревании. При этом в интервале нормальностей 2—4 равновесие между α- и β-формами за период часового нагревания не устанавливается, хотя кривая изменения содержания α-формы во времени делается в этом интервале все более и более пологой после получасового нагревания.

При кислотности 5,5—8 *N* содержание α-формы уже через 15 мин. нагревания резко падает и при дальнейшем нагревании остается постоянным (участки кривых на графике параллельны абсциссе). Содержание α-формы при кислотности $< 4\,N$ определяется содержанием β-формы. Кривые изменения содержания α- и β-форм во времени на графике являются зеркальными отражениями одна другой: равновесие определяется концентрацией α- и β-форм. При кислотности выше 4 *N* содержание β-формы понижается в соответствии с переходом ее в γ-форму и при кислотности, соответствующей 8 *N*, β-форма практически отсутствует. Равновесие системы определяется как бы равновесием простейших и полимерных форм $\alpha \rightleftarrows \gamma$.

Азотнокислые растворы. Влияние изменения кнцентрации азотной кислоты на полимеризацию кремневой кислоты исследовалось в том же интервале кислотности — от 0,8 до 8 *N*, как и для солянокислых растворов. Длительность нагревания изменялась от 30 мин. до 1 часа. Выясни-

лось также влияние азотнокислого натрия на ход процесса полимеризации в тех же условиях. Сопоставление данных (фиг. 5 и 6), полученных при исследовании полимеризации кремневой кислоты в азотнокислых и солянокислых растворах, позволяет констатировать, что общий характер процесса более или менее аналогичен. Однако азотнокислые растворы дают и ряд отклонений, представляющих интерес.



Фиг. 5 Фиг. 6

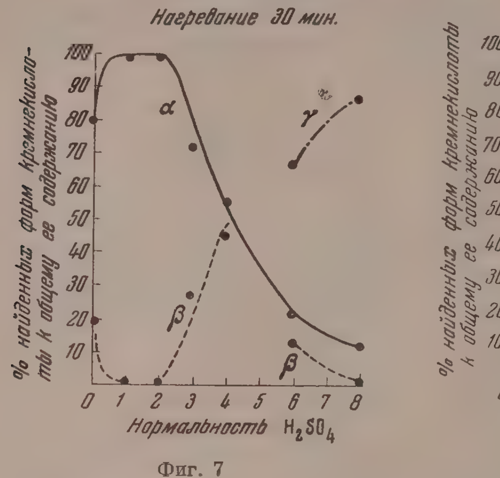
1. В азотнокислых растворах средней концентрации (3—4 N раствора) после получасового нагревания обнаруживается несколько большее содержание α-формы, чем при тех же условиях в солянокислом растворе, т. е. первая фаза полимеризации — переход α-формы в β-форму — идет с несколько меньшей скоростью; увеличение продолжительности нагревания до часа уменьшает это различие. С повышением концентрации HNO_3 до $5N$ и выше указанного замедления первой фазы полимеризации уже не наблюдается.

2. Вторая стадия полимеризации — переход β-формы в γ-форму — в азотнокислых растворах замедляется и при кислотности, соответствующей 8 N, в азотнокислом растворе еще имеется β-форма, тогда как в 8 N солянокислом растворе ее не обнаружено.

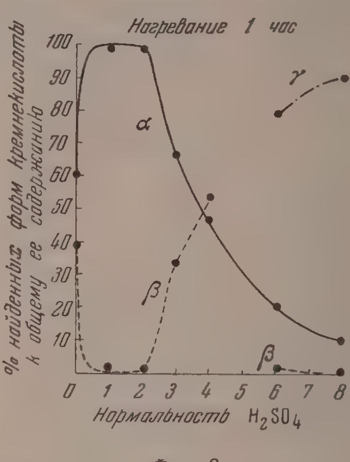
3. Присутствие азотнокислого натрия в азотнокислых растворах в общем не отражается на полимеризации кремневой кислоты и только в определенной области кислотности (4—5,5 N) замедляет переход β-формы в γ-форму.

Сернокислые растворы. Влияние изменения концентрации серной кислоты исследовалось в интервале кислотности, соответствующей от 1 до 8 N, при часовой и получасовой длительности нагревания. Исследовалось также влияние сернокислого натрия при тех же варьирующих концентрациях серной кислоты (фиг. 7 и 8). Общий характер полимеризации кремневой кислоты в сернокислых растворах тот же, что и в солянокислых. Различие заключается в том, что в сернокислых растворах этот процесс протекает по сравнению с солянокислыми и азотнокислыми растворами замедленно. При кислотности, соответствующей 8 N, в сернокислом растворе после одночасового нагревания еще остается 10% α-формы, тогда как в солянокислом и азотнокислом растворах той же нормальности обнаружено только 3% α-формы кремневой кислоты. Соответственно содержание γ-формы в 8 N сернокислом растворе составляет 90%, а в солянокислом 97%. Эти особенности полимеризации в сернокислых растворах, ве-

роятно, связаны с меньшей активностью ионов водорода в них по сравнению с азотно- и солянокислыми растворами одинаковой нормальности.



Фиг. 7



Фиг. 8

ВЫВОДЫ

1. Исследована зависимость полимеризации кремневой кислоты в водных растворах от концентрации минеральных кислот (HCl, HNO_3, H_2SO_4), от содержания некоторых солей в растворе и от продолжительности нагревания раствора.

2. Предложено различать три формы кремневой кислоты в водных растворах в зависимости от сложности частицы: простейшие частицы (α-форма) реагируют с молибденовой кислотой, образуя окрашенный комплекс; наиболее сложные (γ-форма) коагулируются желатиной. Частицы промежуточной формы (β-формы) не реагируют с молибденовой кислотой и не коагулируются желатиной. Это деление позволило экспериментально устанавливать содержание каждой из трех форм в растворе.

3. Установлены закономерности изменения содержания каждой из этих форм кремневой кислоты при изменении указанных выше факторов. Показана обратимость перехода одной формы в другую и охарактеризованы условия сдвига этих равновесных процессов.

4. Полученный экспериментальный материал и выявленные им закономерности представляют практический интерес для научного обоснования методов выделения кремневой кислоты из растворов.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
3.XII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Weiss u. H. Sieger, Z. anal. Chem. 119, 7, 245 (1940).
2. F. Mylius u. E. Groschuff, Ber. 39 116 (1906).
3. W. Flemming, Z. phys. Chem. 41, 427 (1902).
4, 5. R. Willstätter, H. Kraut, K. Lobinger, Ber. 61, 2280 (1928); 62, 2027 (1929).
6. З. Я. Берестнева, Т. А. Корецкая и В. А. Каргин. Колл. ж. 11, 6 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 1

С. Е. БРЕСЛЕР и Г. В. САМСОНОВ

СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ

Химические процессы на границе раздела двух фаз хорошо изучены со стороны кинетики. На этой базе создана целая наука — гетерогенный катализ. Большое внимание уделялось также изучению кинетики химических процессов в нерастворимых пленках, нанесенных на поверхности жидкостей. Вопрос о равновесии химически взаимодействующих веществ в поверхностном слое до сих пор не привлекал внимания. Обычно исходные и конечные вещества, как, например, при гетерогенном катализе, находятся в одной и той же фазе, и, следовательно, с точки зрения термодинамики протекание процесса в поверхностном слое не оказывает влияния на состав конечной системы.

Можно решить проблему химических процессов в поверхностном слое иначе, рассматривая в качестве конечных продуктов вещества, остающиеся в поверхности раздела. В таком случае следует поставить вопрос об условиях химического равновесия на границе раздела фаз. Экспериментальное исследование этого вопроса может быть проведено при помощи измерения физических свойств реагирующей системы или же методом закалки конечных продуктов при низкой температуре, перевода их в однородную фазу и дальнейшего химического анализа.

Наши исследования направления химических процессов проводились в нерастворимой пленке, нанесенной на поверхность жидкости. Из опытов на весах Ленгмюра хорошо известно, что максимальное понижение поверхностного натяжения в нерастворимых пленках достигает 30—40 дин/см. Можно объяснить это понижение как дополнительное давление, создаваемое монослоем на площадку длиной в 1 см и шириной, равной длине ориентированных в поверхностном слоем молекул. Таким образом, легко убедиться, что избыточное давление в поверхностном слое достигает величины 200 или несколько более атмосфер, достаточной для заметного смещения химического равновесия в конденсированных системах, если изменение объема при химическом процессе не слишком мало, а свободная энергия процесса не слишком велика. Удачным, с этой точки зрения, процессом является синтез сложных эфиров из кислот и спиртов. Процесс этерификации не должен был бы происходить в присутствии большой массы воды, соприкасающейся с молекулами поверхностного слоя, так как при этой реакции выделяется вода.

Свободная энергия образования сложных эфиров из жирных кислот и спиртов составляет $\Delta\Phi = 900$ кал/мол. [1]. Изменение объема при этерификации в поверхностном слое складывается из двух частей: потери молекулы воды и возникновения одной крупной молекулы из двух меньших. Такого рода процессы должны сопровождаться изменением объема не меньшим, чем 20 мл на 1 моль эфира. Производимая при этом внешняя работа $\Delta\Phi' = p\Delta v$, снижающая положительную свободную энергию химического процесса, достигает нескольких сот калорий. Можно было ожидать в таких условиях заметного смещения равновесия в поверхностном слое по сравнению с гомогенной фазой в сторону синтеза

эфира. Кроме того, существенную роль в сдвиге химического равновесия может сыграть ориентация молекул в насыщенном поверхностном слое и возникающая вследствие этого частичная дегидратация полярной группы. Иначе это можно называть влиянием стерического фактора: в результате ориентации молекул сложных эфиров, когда, как показывает опыт, площадь, занимаемая молекулой, равна 21 Å^2, а следовательно, углеводородные радикалы составляют как бы продолжение один другого, гидрофильная часть молекулы оказывается удаленной от водной фазы, что препятствует процессу омыления.

Таким образом, оба фактора сдвигают равновесие в поверхностном слое в одном и том же направлении — от гидролиза к этерификации. Предварительные результаты по образованию эфира из миристиновой кислоты и цетилового спирта в поверхностном слое, полученные ранее [2], были основаны лишь на измерении падения поверхностного давления после нанесения смеси кислоты и спирта на поверхность. В настоящей работе проведено систематическое исследование процесса этерификации различных органических спиртов и кислот как методом Лэнгмюра — Адама, так и при помощи микрохимического колориметрического анализа.

Методика работы

Процесс этерификации изучался в ряду органических кислот — от лауриновой до пальмитиновой с цетиловым и октадециловым спиртами в мономолекулярных поверхностных пленках, нанесенных на поверхность воды в ванне Ленгмюра. При выполнении работы были приняты все необходимые меры предосторожности: покрытая чистым парафином ванна находилась в застекленном ящике; перемещение барьера в обе стороны осуществлялось дистанционным методом при помощи гайки, перемещающейся по червяку, укрепленному на стенке ящика; червяк приводился во вращение электромотором, укрепленным на кронштейне во избежание сотрясений поверхности жидкости. Измерение поверхностного натяжения (давления) проводилось торзионными весами методом отрыва стеклянной пластинки с периметром в 20 мм. Ввиду того что вся работа велась с конденсированными пленками, не было необходимости в большой чувствительности весов. Погрешность измерения поверхностного натяжения составляла 0,25 дин/см. Для нанесения пленки применялся 0,1%-ный раствор кислот и спиртов в гексане, перегнанном на ректификационной колонне. Раствор наносился в количестве 5—6 капель общим объемом ~0,1 мл из специально калиброванной микропипетки. Снятие пленки с целью дальнейшего ее анализа проводилось двумя способами: переведением мономолекулярного слоя на твердую металлическую пластинку [3] и сливанием верхнего слоя жидкости вместе с пленкой в специальный сосуд. Первый метод давал менее воспроизводимые результаты.

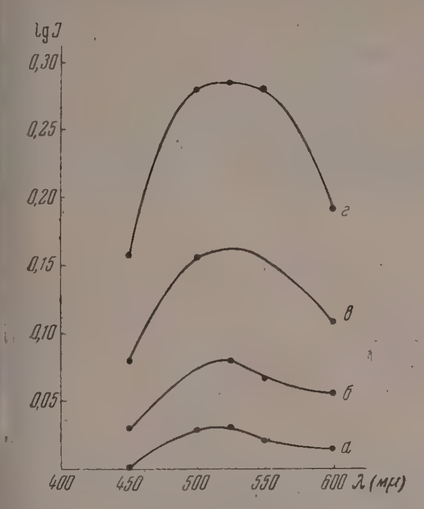
Получаемые в пленках сложные эфиры извлекались описанным способом из кюветы и подвергались химическому анализу. Ввиду того что общее количество кислот и спиртов, вносимых на поверхность, составляло ~0,1 мг, а количество получаемого эфира было еще меньше, нами был избран колориметрический метод анализа сложных эфиров по гидроксамовой реакции [4], позволяющей определять сотые доли миллиграмма эфира. Гидроксамовая кислота, получаемая при взаимодействии сложного эфира с гидроксиламином

$$R_1COOR_2 + NH_2OH \rightarrow R_1CONHOH + R_2OH$$

в растворе абсолютного эфира, дает с солями трехвалентного железа комплекс красного цвета:

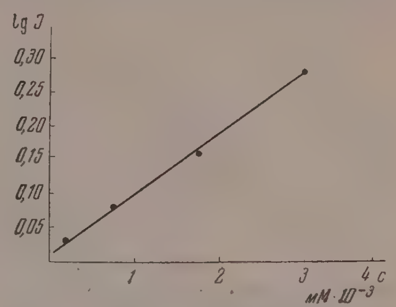
$$3R_1CONHOH + FeCl_3 \rightarrow (R_1CONHO)_3\,Fe + 3HCl.$$

Экстинкция окрашенных растворов измерялась на отечественном спектрофотометре СФ-1. Кривые поглощения стандартных растворов бутилолеата приведены на фиг. 1. На фиг. 2 изображена зависимость экстинкции от концентрации при $\lambda=525$ mμ, с большой точностью воспроизводящая закон Ламберта — Бера.



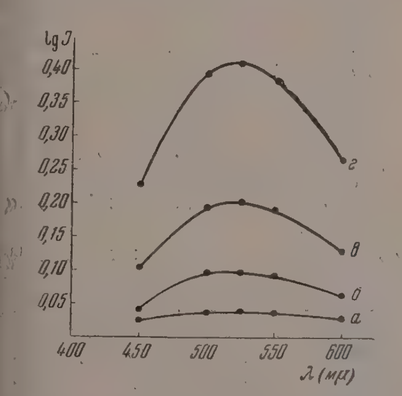
Фиг. 1. Кривые поглощения растворов бутилолеата после образования гидроксамового комплекса *а* — при $c = 0{,}185 \cdot 10^{-3}$ мМ; *б* — при $c = 0{,}745 \cdot 10^{-3}$ мМ; *в* — при $c = 1{,}78 \cdot 10^{-3}$ мМ; *г* — при $c = 3{,}00 \cdot 10^{-3}$ мМ

Наши исследования показали, что воспроизводимость результатов не-

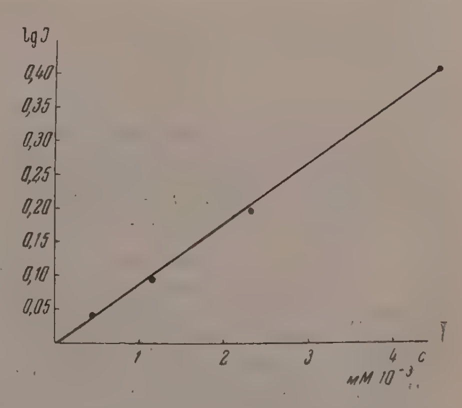


Фиг. 2. Кривые зависимости экстинкции от концентрации

высока, если анализировать по описанному методу эфиры — производные кислот, имеющих более десяти атомов углерода, и таких же спиртов. Боль-



Фиг. 3. Кривые поглощения растворов цетилмиристината после образования комплекса: *а* — при $c = 0{,}456 \cdot 10^{-3}$ мМ; *б* — при $c = 1{,}14 \cdot 10^{-3}$ мМ; *в* — при $c = 2{,}28 \cdot 10^{-3}$ мМ; *г* — при $c = 4{,}56 \cdot 10^{-3}$ мМ



Фиг. 4 Кривые спектрофотометрического исследования комплекса гидроксамовой кислоты, образованной из цетилмиристината в пентане

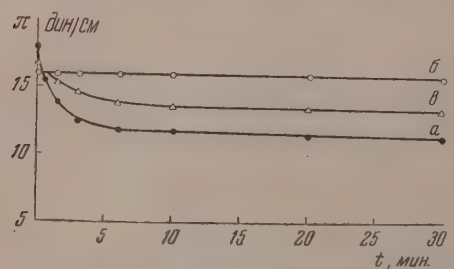
шое влияние оказывает в этом случае примесь воды в эфирном растворе. Можно было добиться сносных результатов лишь при большой длительности кипячения раствора сложного эфира и гидроксиламина в диэтиловом эфире. Это затруднение может быть объяснено малой растворимостью сложных эфиров. Поэтому мы внесли изменение в методику, проводя весь

процесс получения гидроксамовой кислоты в абсолютном н. пентане в котором вода почти не растворяется.

Результаты спектрофотометрического исследования комплекса гидроксамовой кислоты, полученного из цетилмиристината в пентане, приведены на фиг. 3 и 4. Прямые фиг. 2 и 4 удовлетворительно совмещаются одна с другой. Это дает нам основание определять концентрацию любого из получаемых сложных эфиров по одной и той же калибровочной кривой в тех случаях, когда не требуется очень высокая точность. Для построения калибровочной кривой цетилмиристинат был нами синтезирован из хлорангидрида миристиновой кислоты и цетилового спирта и многократно перекристаллизован.

Опыты по методу измерения поверхностного давления

Наиболее простым методом наблюдения химических реакций в поверхностном слое на жидкой подкладке является измерение поверхностного натяжения (поверхностного давления). Прежде всего мы изучили стабильность пленок исходных веществ: лауриновой, тридекановой, миристиновой и пальмитиновой кислот и спиртов — цетилового и октадецилового. После нанесения пленок с таким расчетом, чтобы одна молекула приходилась на 25 Å² поверхности, производилось в течение 3—5 час. с интервалами в 10 мин. измерение поверхностного натяжения. При нанесении пленок на водную подкладку полную стабильность обнаружили лишь спирты и пальмитиновая кислота. В том случае, когда подкладкой являлась 0,02 N HCl, все пленки оказались достаточно стабильными за исключением пленок лауриновой и тридекановой кислот. Кислотность подкладки, уменьшающая диссоциацию жирных кислот, способствовала понижению их растворимости и тем самым стабилизировала пленки. Все дальнейшие работы проводились на подкладке 0,02 N HCl. В опытах по изучению процесса этерификации эквимолекулярная смесь кислоты и спирта в количестве 1 мол. на 25 Å² поверхности наносилась на поверхность 0,0 2N HCl, находящейся в кювете.

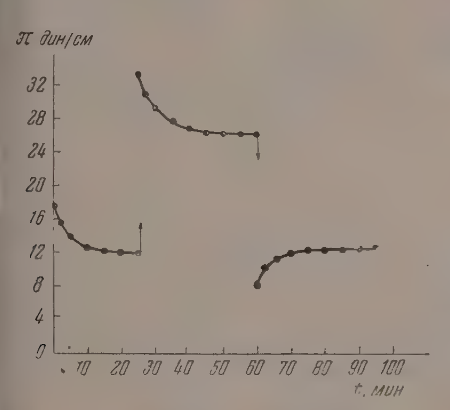


Фиг. 5. Кривые изменения поверхностного давления: *а* — миристиновая кислота — цетиловый спирт; *б* — пальмитиновая кислота—цетиловый спирт; *в* — миристиновая кислота — октадециловый спирт

Результаты измерения поверхностного давления в системах: миристиновая кислота — цетиловый спирт, пальмитиновая кислота — цетиловый спирт, миристиновая кислота — октадециловый спирт приведены на фиг. 5. В первой и последней системах наблюдается заметное падение поверхностного давления со временем, заканчивающееся в основном в течение часа. Во второй системе не наблюдается подобного явления. Мы предположили, что пальмитиновая кислота, образуя при комнатной температуре твердую пленку, не может реагировать со спиртом в силу малой подвижности своих молекул. Опыты, поставленные при 38°, показали, что в этих условиях сама пальмитиновая кислота не дает стабильной пленки вследствие частичного растворения, что делает невозможным наблюдение кинетики этерификации по падению поверхностного давления. Однако синтез цетилпальмитата может быть доказан с полной достоверностью при помощи химического анализа.

Контрольные опыты по исследованию поверхностных пленок отдельно нанесенных кислот и спиртов (в случае стабильных пленок) показали, что при нанесении веществ из гексана поверхностное натяжение устанавливает-

ся в течение 1—3 мин. и затем не изменяется в течение нескольких часов. Полагая, что именно поверхностное давление играет существенную роль в сдвиге химического равновесия, мы поставили опыты по наблюдению изменения поверхностного давления после сжатия и расширения пленок в результате перемещения барьера (фиг. 6 и 7). Как в системе миристиновая кислота — цетиловый спирт, так и в системе миристиновая кислота — октадециловый спирт после каждого очередного сжатия пленки (повышения поверхностного давления) наблюдалось новое постепенное падение поверхностного давления в течение 10 мин. После растяжения пленок происходило обратное явление — поверхностное давление постепенно повы-



Фиг. 6. Изменение поверхностного давления после сжатия и растяжения пленок в системе: миристиновая кислота — цетиловый спирт

Фиг. 7. Изменение поверхностного давления после сжатия и растяжения пленок в системе: миристиновая кислота — октадециловый спирт

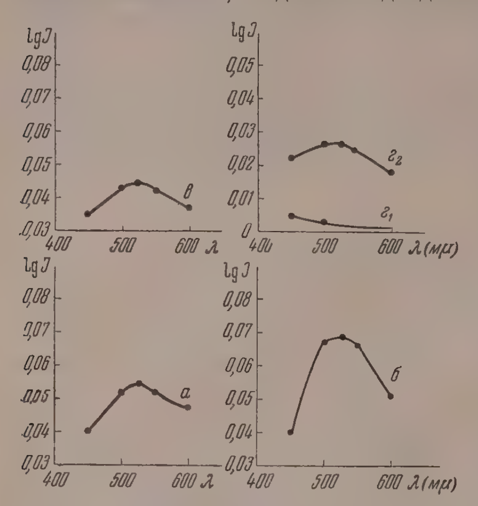
шалось. Наблюдаемые явления мы объясняем тем, что при повышении поверхностного давления происходит дополнительный синтез эфиров в результате сдвига равновесия, а при понижении давления идет обратный процесс — омыление эфиров. Контрольные опыты с чистыми кислотами и спиртами показали очень незначительные эффекты упругого последействия, которые никак не могут элиминировать полученный результат.

Интерес представляет изучение обратного процесса — омыления сложных эфиров и, особенно, достижение равновесия с этой стороны. Однако пленки, получаемые при нанесении цетилмиристината на поверхность воды, оказались мало стабильными, хрупкими; они существуют весьма непродолжительное время и разрушаются сразу же после незначительного сжатия подвижным барьером. Опыты с цетилмиристинатом, а также с тройной системой миристиновая кислота — цетиловый спирт — цетилмиристинат, качественно подтвердили наши данные о существовании равновесия в этой системе в поверхностной пленке, значительно смещенного в сторону синтеза эфира. Однако малая стабильность пленки эфира не позволила получить количественные результаты.

Результаты химического анализа

Если наблюдение за изменением поверхностного давления может вызывать еще неоднозначные толкования, то непосредственный химический анализ получаемых сложных эфиров с несомненностью говорит о реальности химического процесса. Как показали предварительные данные, количество получающегося за один прием на всей кювете (600 см^2) сложного эфира недостаточно даже для очень чувствительного колориметрического

микроанализа. Для получения большего количества продукта после выдерживания кислоты и спирта в поверхностной пленке в течение 30 мин. пленка сжималась, под нее подводилась стеклянная пластинка со стеклянными бортиками, после чего пленка вместе с верхним слоем жидкости переливалась в сосуд, находящийся в дьюаре с жидким воздухом (для «замораживания» равновесия). Такая операция в каждой системе повторялась 10 раз, после чего все органические вещества экстрагировались из воды (после размораживания) пентаном и далее проводился анализ на содержание сложного эфира гидроксамовым методом. Результаты спектрофотометрического анализа гидроксамового комплекса в системах: лауриновая кислота — цетиловый спирт, тридекановая кислота — цетиловый спирт, миристиновая кислота — цетиловый спирт и пальмитиновая кислота — цетиловый спирт (18 и 38°) приведены на фиг. 8. В поверхностном слое выход сложных эфиров достигает 20% (см. табл. 3).



Фиг. 8. Кривые спектрофотометрического исследования гидроксамового комплекса в системах: *а* — миристиновая кислота — цетиловый спирт; *б* — тридекановая кислота — цетиловый спирт; *в* — лауриновая кислота — цетиловый спирт; *г* — пальмитиновая кислота — цетиловый спирт ($г_1$ — при 18°; $г_2$ — при 38°)

Полученные результаты могли быть убедительными лишь после многочисленных контрольных опытов. С этой целью прежде всего химическому анализу подвергались водные пленки (0,02 *N* HCl), находившиеся до анализа в кювете достаточное время, чтобы убедиться в том, что микроколичества эфиров не могут выделяться из парафина. Аналогичные контрольные опыты были поставлены с пленками жирных кислот и спиртов. Каждое вещество наносилось отдельно на поверхность раствора в кювете. Все эти контрольные опыты показали, что обнаружение сложного эфира в опытах по синтезу не может являться следствием загрязнений парафина, исходных кислот и спиртов. Оставался еще вопрос о возможности обра-

Таблица 3

Выход сложных эфиров по данным химического анализа

Система	lg *I*	Количество эфира в мМ·10^{-3}	Выход в %
Миристиновая кислота — цетиловый спирт	0,055	0,64	16
Тридекановая кислота — цетиловый спирт	0,069	0,80	20
Лауриновая кислота — цетиловый спирт	0,045	0,54	14
Пальмитиновая кислота — цетиловый спирт при 38°	0,026	0,32	8

зования эфиров после размораживания растворов в пентане. Опыты показали, что алифатические спирты с кислотами не образуют следов эфиров в течение суток в растворе пентана, содержащего небольшое количество кислоты (пентан предварительно приводился в равновесие с 0,02 N HCl в делительной воронке).

Это указывает на то, что не только условия равновесия, но и скорость достижения равновесия в поверхностной пленке иная, чем в объеме раствора, что, впрочем, достаточно хорошо известно. Таким образом, прямой химический эксперимент оказался в полном согласии с наблюдениями по методу Ленгмюра — Адама. Факт синтеза сложного эфира из жирной кислоты и спирта в условиях мономолекулярного слоя является доказанным. Тем самым показано, что в условиях монослоя протекает реакция дегидратации в присутствии практически бесконечного резервуара воды, иначе говоря, своеобразные условия в поверхностном слое сдвигают химическое равновесие от гидролиза к синтезу.

ВЫВОДЫ

1. Проведен синтез сложных эфиров из органических кислот и спиртов в мономолекулярном слое на поверхности воды (0,02 N HCl). Образование сложных эфиров доказано микрохимическим аналитическим методом, а также по падению поверхностного давления.

2. Синтез происходит в присутствии огромной концентрации воды, находящейся в подкладке. Возможность протекания процесса дегидратации связана с особыми условиями, в которых находится поверхностный слой.

Показано влияние поверхностного давления на смещение химического равновесия в мономолекулярном слое.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
21.II.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Паркс и Г. Хафман, Свободная энергия органических соединений.
2. С. Е. Бреслер, В. В. Дружинин и Д. Л. Талмуд, ЖФХ 4, 793 (1933).
3. K. Blodgett, J. Am. Chem. Soc. 56, 495 (1934); 57, 1007 (1935).
4. U. T. Hill, Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 18, 317 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 1

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Л. И. ЗАХАРКИН, Р. Х. ФРЕЙДЛИНА

СИНТЕЗ α, α, α-ТРИХЛОР-ω-АМИНОАЛКАНОВ и α, α-ДИХЛОР-ω-АМИНОАЛКЕНОВ

Первичные амины, содержащие трихлорметильную или дихлорвинильную группы, типов $CCl_3(CH_2)_nNH_2$ и $CCl_2=CH(CH_2)_nNH_2$, неизвестны. Мы решили осуществить синтез таких бифункциональных соединений, так как считали, что они должны представлять значительный интерес с точки зрения их реакционноспособности, взаимного влияния функциональных групп в молекуле и т. д. [1,2]. Синтез соединений указанного строения, содержащих нечетное число углеродных атомов, мы надеялись осуществить аммонолизом α, α, α, ω-тетрахлоралканов и α, α, ω-трихлоралкенов. α, α, α, ω-Тетрахлоралканы являются веществами, вполне доступными, и получаются путем присоединения четыреххлористого углерода к этилену при нагревании под давлением в присутствии различных инициаторов. Трихлоралкены строения $CCl_2=CH(CH_2)_nCl$ легко получаются дегидрохлорированием указанных тетрахлоралканов [3]. Синтез аминов вышеуказанных типов, содержащих четное число углеродных атомов, мы надеялись осуществить гидрированием нитрилов, которые надлежало получить взаимодействием цианистого калия или натрия с соответствующими тетрахлоралканами или трихлоралкенами.

Действие аммиака на α, α, α, ω-тетрахлоралканы не изучено. Казалось, что эта реакция может пройти сложно, так как такой нуклеофильный реагент, как аммиак, может атаковать молекулу тетрахлоралкана как по атому углерода, связанному с одним атомом хлора, так и по атому углерода, связанному с тремя атомами хлора. Осуществление реакции между 1,1,1-трихлорпентаном и аммиаком в среде метилового спирта при температуре 145—150° в течение 10 час. показало, однако, инертность трихлорметильной группы к действию аммиака в этих условиях. При взаимодействии 1,1,1,5-тетрахлорпентана со спиртовым раствором аммиака при нагревании был получен 1,1,1-трихлор-5-аминопентан с удовлетворительным выходом. Побочным продуктом в этом синтезе оказался 1,1-дихлор-5-аминопентен-1, кроме того, имело место и смолообразование. Несколько хуже идет реакция между 1,1,1,7-тетрахлоргептаном и аммиаком. Здесь выход соответствующего непредельного амина приближается к выходу 1,1,1-трихлор-7-аминогептана. Смолообразование также усиливается. Из 1,1,1,9-тетрахлорнонана получить трихлораминононан реакцией с аммиаком не удалось.

Значительно лучше идет реакция между α,α,ω-трихлоралкенами и аммиаком. Здесь удалось получить не только 1,1-дихлор-5-аминопентен-1 и 1,1-дихлор-7-аминогептен-1, но и 1,1-дихлор-9-аминононен-1 с выходами, равными соответственно 73,56 и 50%.

Гидрирование нитрилов, содержащих трихлорметильную группу или дихлорвинильную группу, не изучено. Мало имеется сведений и о гидрировании других соединений, содержащих трихлорметильную группу. Здесь следует упомянуть краткое сообщение [4] о восстановлении 1,1,1-трихлор-2-окси-3-нитроалканов в соответствующие трихлороксиаминоалканы водородом в присутствии никеля Ренея в среде абсолютного этилового спирта. К сожалению, в дальнейшем авторы не опубликовали более

подробного сообщения по этому вопросу. Недавно заявлен патент [5] на гидрирование полигалоидопроизводных, содержащих трихлорметильную группу, водородом в присутствии платинового катализатора и основания для связывания образующегося хлористого водорода. Наблюдающаяся в этих условиях реакция может быть выражена схемой:

$$2R-CCl_3 \xrightarrow[Pt]{H_2,\ NH_3} R-CCl_2-CCl_2-R \xrightarrow[Pt]{H_2,\ NH_3} RCH_2CH_2R,$$

где R — углеводородный остаток или галоидоуглеводородный остаток.

При гидрировании 1,1-дихлор-5-цианпентена-1 водородом под давлением в присутствии никеля Ренея в среде метилового спирта соответствующий дихлораминогексен был выделен с малым выходом, одновременно была получена небольшая фракция более низкокипящего продукта. Возможно, что низкий выход продукта и наличие побочных веществ связаны с гидрированием дихлорвинильной группы и с заменой атома хлора на водород в присутствии основания, образовавшегося в результате гидрирования циангруппы. Проведение реакции в тех же условиях, но в присутствии 1,1,1,5-тетрахлорпентана, который должен был играть роль донора хлора, привело к получению 1,1-дихлор-6-аминогексена, хотя и с небольшим выходом, но свободным от примесей, так как в этих условиях более низкокипящие продукты не образовывались.

Проведение гидрирования 1,1,1-трихлор-5-цианпентана в среде метилового спирта с никелем Ренея привело к получению 1,1-дихлор-6-аминогексана, а не 1,1,1-трихлор-6-аминогексана. Поэтому синтез 1, 1, 1-трихлор-6-аминогексана был нами осуществлен по схеме:

$$CCl_3(CH_2)_4Cl + NaHC(COOC_2H_5)_2 \rightarrow CCl_3(CH_2)_4CH(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[HCl]{H_2O}$$

$$\longrightarrow CCl_3(CH_2)_5COOH \xrightarrow{HN_3} CCl_3(CH_2)_5NH_2.$$

Все полученные амины представляют собой бесцветные жидкости с специфическим аминным запахом, перегоняющиеся в вакууме. Аминотрихлоралканы при стоянии заметно осмоляются, при этом в случае 1,1,1-трихлор-5-аминопентана из осмолившейся массы был выделен хлоргидрат исходного аминотрихлорпентана. Аминодихлоралканы и аминодихлоралкены устойчивы при хранении. Все полученные амины образуют при реакции с хлористым бензоилом кристаллические бензоаты. Интересно отметить, что бензоаты, полученные из аминотрихлоралканов, содержащих нечетное число углеродных атомов, плавятся выше соответствующего бензоата, полученного из аминотрихлоралкана с четным числом углеродных атомов. То же самое наблюдается и для температур плавления бензоатов, полученных из дихлораминоалкенов, как это видно из таблицы.

Таблица

Строение бензоатов	Т. пл. в °C	Строение бензоатов	Т. пл. в °C
$CCl_3(CH_2)_4NHCOC_6H_5$	95—96	$CCl_2{=}CH(CH_2)_3NHCOC_6H_5$	55—56
$CCl_3(CH_2)_5NHCOC_6H_5$	70,5—71,5	$CCl_2{=}CH(CH_2)_4NHCOC_6H_5$	36—37,5
$CCl_3(CH_2)_6NHCOC_6H_5$	91—92	$CCl_2{=}CH(CH_2)_5NHCOC_6H_5$	37,5—38
		$CCl_2{=}CH(CH_2)_6NHCOC_6H_5$	—
		$CCl_2{=}CH(CH_2)_7NHCOC_6H_5$	44,5—45,5

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1, 1-Дихлор-5-аминопентен-1

Раствор 25 г 1,1,5-трихлорпентена-1 в 100 мл метилового спирта, содержащего 12 г аммиака, нагревался в стальной ампуле при температуре 80—85° в течение 8 час. После этого метиловый спирт и аммиак отгонялись на водяной бане. К остатку добавлялась разбавленная соляная кислота и нерастворившееся масло экстрагировалось эфиром. Солянокислый раствор при охлаждении подщелачивался раствором едкого натра. Выделившееся основание экстрагировалось эфиром, и экстракт сушился сернокислым натрием. 1,1-Дихлор-5-аминопентен-1 перегонялся в вакууме при 68—69° (7 мм). Получено 16,2 г амина (73% от теоретического); n_D^{20} 1,4899; d_4^{20} 1,1736; найдено *MR* 37,98; вычислено *MR* 37,93.

Найдено %: N 9,22; 9,44
$C_5H_9Cl_2N$. Вычислено %: N 9,09

N-Бензоильное производное имеет т. пл. 55—56° (из лигроина).

Найдено %: N 5,50; 5,56
$C_{12}H_{13}Cl_2ON$. Вычислено %: N 5,42

1, 1-Дихлор-5-цианпентен-1

62 г 1,1,5-трихлогептена-1, раствор 32 г цианистого калия в 55 мл воды и 150 мл этилового спирта и 3 г иодистого натрия нагревались при перемешивании в течение 10 час. Затем спирт отгонялся, а к остатку добавлялась вода для растворения солей. Масло экстрагировалось хлороформом. Хлороформенный раствор промывался один раз водой и сушился хлористым кальцием. При перегонке в вакууме получено 13 г исходного трихлорпентена и 42 г трихлорцианпентена (72% от теоретического). Температура кипения 1,1-дихлор-5-цианпентена-1 80—81° (3 мм), n_D^{20} 1,4815; d_4^{20} 1,2018; найдено *MR* 38,87; вычислено *MR* 38,99.

Найдено %: N 8,57; 8,34
$C_6H_7Cl_2N$. Вычислено %: N 8,54

1,1-Дихлор-6-аминогексен-1

Раствор 35 г дихлорцианпентена и 35 г 1,1,1,5-тетрахлорпентана в 100 мл метилового спирта гидрировались с 5 г никеля Ренея при 75° и 100 атм давления водорода в течение 3 час. После удаления катализатора метиловый спирт отгонялся на водяной бане. К остатку добавлялась разбавленная соляная кислота. Нерастворившаяся часть экстрагировалась хлороформом. Солянокислый раствор при охлаждении обрабатывался раствором едкого натра, при этом выделялся свободный амин и гидрат окиси никеля, от которого приходилось освобождаться фильтрованием. Амин экстрагировался эфиром. Эфирный экстракт сушился сернокислым натрием. Дихлораминогексен перегонялся в вакууме при 83—84° (6 мм). Получено 7,8 г (22% теоретического); n_D^{20} 1,4865; d_4^{20} 1,1331; найдено *MR* 42,61; вычислено *MR* 42,61.

Найдено %: N 8,56; 8,54
$C_6H_{11}Cl_2N$. Вычислено %: N 8,33

Из хлороформенного раствора после разгонки выделено 15 г исходного дихлорцианпентена. При омылении дихлораминогексена серной кислотой была получена ε-аминокапроновая кислота с т. пл. 200—201°, идентифици-

рованная определением температуры плавления смеси ее с заведомым образцом.

N-Бензоильное производное имеет т. пл. 36,5—37,5° (из лигроина).

Найдено %: N 5,08; 5,00
$C_{13}H_{15}Cl_2ON$. Вычислено %: N 5,14

1,1-Дихлор-7-аминогептен-1

12 г 1,1,7-трихлоргептена-1 нагревались с 8 г аммиака в 60 мл метилового спирта при 80—85° в течение 8 час. После отгонки метилового спирта и аммиака, остаток обрабатывался таким же образом, как в случае 1,1-дихлор-5-аминопентена. При перегонке в вакууме получено 6,1 г дихлораминогептена (56, 2%). Температура кипения 1,1-дихлораминогептена-1 102—103° (7 мм); n_D^{20} 1,4842; d_4^{20} 1,1039; найдено *MR* 47,19; вычислено *MR* 47,21.

Найдено %: N 7,52; 7,52
$C_7H_{13}Cl_2N$. Вычислено %: N 7,69

N-Бензоильное производное имеет т. пл. 37,5—38° (из лигроина).

Найдено %: N 4,72; 4,97
$C_{14}H_{17}Cl_2NO$. Вычислено %: N 4,89

1,1-Дихлор-9-аминононен-1

Раствор 23 г 1,1, 9-трихлорнонена в 150 мл метилового спирта, содержащего 15 г аммиака, нагревался при 80—85° в течение 10 час. После отгонки аммиака и метилового спирта остаток обрабатывался таким же образом, как в случае 1,1-дихлор-5-аминопентена. Дихлораминононен перегонялся при 100—101° (3 мм). Получено 10,6 г амина (50,5%); n_D^{20} 1,4822; d_4^{20} 1,0599; найдено *MR* 56,50; вычислено *MR* 56,45.

Найдено %: N 6,60; 6,75
$C_9H_{17}Cl_2N$. Вычислено %: N 6,66

N-Бензоильное производное имеет т. пл. 44,5—45,5° (из лигроина).

Найдено %: N 4,56; 4,47
$C_{16}H_{21}Cl_2NO$. Вычислено %: N 4,60

1,1,1-Трихлор-5-аминопентан

25 г 1,1,1,5-тетрахлорпентана нагревались в стальной ампуле с 20 г аммиака в 100 мл метилового спирта при 85—90° в течение 10 час. Метиловый спирт и аммиак отгонялись на водяной бане. Кристаллический остаток промывался на фильтре хлороформом, а затем при охлаждении обрабатывался раствором едкого натра. Выделившееся масло экстрагировалось эфиром. Эфирный раствор сушился сернокислым натрием. При перегонке продукта в вакууме получено 3,5 г дихлораминопентена и 13,2 г трихлораминопентана (58,2%). В перегонной колбе остается зачительный остаток. Температура кипения 1,1,1-трихлор-5-аминопентана 69—70° (1,2 мм); n_D^{20} 1,4862; d_4^{20} 1,2619; найдено *MR* 43,35; вычислено *MR* 43,21.

Найдено %: C 31,56; 31,60; H 5,31; 5,36; N 7,31; 7,33
$C_5H_{10}Cl_3N$. Вычислено %: C 31,49; H 5,24; N 7,35

N-Бензоильное производное имеет т. пл. 95—96° (из водного спирта).

Найдено %: N 4,70; 4,63
$C_{12}H_{14}Cl_3NO$. Вычислено %: N 4,75

При гидролизе 1,1,1-трихлор-5-аминопентана концентрированной серной кислотой была получена δ-аминовалериановая кислота с т. пл. 155—156°. 1,1,1-Трихлор-5-аминопентан при стоянии выделяет кристаллическое вещество, которое является его хлористоводородной солью с т. пл. 229—230° (из воды).

Найдено %: C 26,59; 26,64; H 4,98; 5,05; Cl 63,00; 62,90
$C_5H_{11}Cl_4N$. Вычислено %: C 26,43; H 4,84; Cl 62,56

При нагревании амина выше 130—140° происходит бурная реакция с образованием хлоргидрата и смол.

Нитрил ω, ω, ω-трихлоркапроновой кислоты (1,1,1-трихлор-5-цианпентан)

63 г тетрахлорпентана и раствор 20 г цианистого натрия и 3 г иодистого натрия в 30 мл воды и 150 мл этилового спирта нагревались при перемешивании в течение 10—12 час. Затем спирт отгонялся на водяной бане; к остатку добавлялась вода для растворения солей. Масло экстрагировалось четыреххлористым углеродом. Этот раствор сушился хлористым кальцием. При перегонке в вакууме получено 8 г исходного тетрахлорпентана и 48 г трихлорцианпентана (80%). Температура кипения 91—92° (1,5 мм); n_D^{20} 1,4822; d_4^{20} 1,2877; найдено *MR* 44,41; вычислено *MR* 44,33.

Найдено %: N 6,90; 7,08
$C_6H_8Cl_3N$. Вычислено %: N 6,98

1,1-Дихлор-6-аминогексан

Раствор 25 г циантрихлорпентана в 60 мл метилового спирта гидрировались с 5 г никеля Ренея при 60—80° и 100 атм давления водорода в течение 4 час. После удаления катализатора метиловый спирт отгонялся на водяной бане. К остатку добавлялась разбавленная соляная кислота; нерастворившееся масло экстрагировалось хлороформом. Солянокислый раствор подщелачивался при охлаждении раствором едкого кали. Выделялись основание и гидрат окиси никеля, от которого приходилось освобождаться фильтрованием. Амин экстрагировался эфиром, эфирный экстракт сушился поташом. При перегонке продукта в вакууме получалась небольшая первая фракция (~1 г) и 8,1 аминодихлоргексана. Температура кипения 1,1-дихлор-6-аминогексана 93—94° (7 мм); n_D^{20} 1,4730; d_4^{20} 1,1088; найдено *MR* 43,01; вычислено *MR* 43,06.

Найдено %: N 8,12; 8,18
$C_6H_{13}Cl_2N$. Вычислено %: N 8,23

Из хлороформенного раствора выделено обратно 7,2 г исходного нитрила.

N-Бензоильное производное имеет т. пл. 56—57° (из лигроина)

Найдено %: N 5,07; 5,05
$C_{13}H_{17}Cl_2NO$. Вычислено %: N 5,11

Дихлораминогексан при хранении в течение длительного срока не изменяется.

Этиловый эфир α-карбэтокси-ω,ω,ω-трихлорэнантовой кислоты

К натрмалоновому эфиру, приготовленному в 60 мл абсолютного этилового спирта из 32 г малонового эфира и 4,6 г натрия, прибавлялось 52 г 1,1,1,5-тетрахлорпентана. Раствор нагревался с обратным холодильни-

ком в течение 8 час. Затем к охлажденному раствору добавлялась вода до полного выделения масла, которое экстрагировалось хлороформом. Хлороформенный раствор сушился сернокислым натрием. При перегонке в вакууме получено 27 г первой фракции с т. кип. 76—140° (2,5 мм) и 43,1 г этилового эфира α-карбэтокси-ω,ω,ω-трихлорэнантовой кислоты, кипевшего при 141—142,5° (2,5 мм); n_D^{20} 1,4624; d_4^{20} 1,2130; найдено *MR* 75,64; вычислено *MR* 75,53.

Найдено %: C 43,70; 43,70; H 5,69; 5,76; Cl 31,34; 31,14
$C_{12}H_{19}Cl_3O_4$. Вычислено %: C 43,20; H 5,69; Cl 31,92

ω,ω,ω-Трихлорэнантовая кислота

43 г эфира, полученного, как описано выше, 80 мл ледяной уксусной кислоты, 50 мл концентрированной соляной кислоты и 60 мл воды нагревались с обратным холодильником в течение 10 час. Затем уксусная кислота отгонялась в вакууме, оставшееся масло экстрагировалось хлороформом. После отгонки растворителя остаток нагревался в течение 30 мин. при 170—180° до прекращения выделения углекислого газа. После охлаждения продукт растворялся в небольшом избытке 10%-ного раствора едкого натра. Щелочной раствор экстрагировался эфиром и затем подкислялся соляной кислотой. Выделившаяся в виде масла трихлорэнантовая кислота экстрагировалась хлороформом. При перегонке в вакууме получено 22,5 г трихлорэнантовой кислоты (73,5% от теоретического). Кислота имеет т. кип. 120—121° (0,5 мм); т. пл. 36—37° (из петролейного эфира).

Найдено %: Cl 45,51; 45,48
$C_7H_{11}Cl_3O_2$. Вычислено %: Cl 45,61

При омылении трихлорэнантовой кислоты концентрированной серной кислотой получена с выходом 92% пимелиновая кислота (т. пл. 102—103°). Хлорангидрид ω,ω,ω,-трихлорэнантовой кислоты получался с почти количественным выходом при действии тионилхлорида, т. кип. 91—92° (1 мм). Амид получался при действии хлорангидрида на водный раствор аммиака при охлаждении; т. пл. 78—79°.

Найдено %: N 5,95; 6,04
$C_7H_{12}Cl_3ON$. Вычислено %: N 6,02

1,1,1-Трихлор-6-аминогексан

К раствору 20 г трихлорэнантовой кислоты в 60 мл бензола, содержащего 4,5 г азотистоводородной кислоты, прибавлялось в течение часа 40 мл концентрированной серной кислоты при 40—45°. Нужная температура поддерживалась внешним охлаждением. После прибавления серной кислоты смесь перемешивалась еще 3 часа при этой же температуре до прекращения выделений пузырьков газа. При этом в некоторой степени происходит также омыление трихлорметильной группы серной кислотой, поэтому температура не должна подниматься выше 45°. После окончания реакции смесь охлаждалась и выливалась в ледяную воду. Бензольный слой отделялся и сернокислый раствор осторожно при охлаждении подщелачивался раствором едкого натра. Выделившееся масло экстрагировалось эфиром. Эфирный раствор сушился сернокислым натрием. При перегонке в вакууме получено 5,1 г трихлораминогексана (34,5%) т. кип. 78—79° (1,2 мм); n_D^{20} 1,4843; d_4^{20} 1,2192; найдено *MR* 48,01; вычислено *MR* 47 93.

Найдено %: N 6,85; 6,98
$C_6H_{12}Cl_3N$. Вычислено %: N 6,84

N-Бензоильное производное имеет т. пл. 70,5—71,5°.

Найдено %: N 4,75; 4,60
$C_{13}H_{16}Cl_3NO$. Вычислено %: N 4,53

1,1,1-Трихлор-7-аминогептан

Раствор 30,5 г 1,1,1,7-тетрахлоргептана в 150 мл метилового спирта, содержащего 16 г аммиака нагревали в стальной ампуле при 85—90° в течение 8 час. Метиловый спирт и аммиак отгонялись на водяной бане, а остаток обрабатывался, как в случае 1,1-дихлор-5-аминопентена. При перегонке продукта в вакууме получено 6,4 г дихлораминогептена, т. кип. 78—80° (1,5 мм) и 8,3 г трихлораминогептана (29,7%) т. кип. 95—96° (1,5 мм). В перегонной колбе остается значительный остаток, который при нагревании разлагается с выделением хлористого водорода; n_D^{20} 1,4828; d_4^{20} 1,1857; найдено *MR* 52,67; вычислено *MR* 52,55.

Найдено %: C 38,22; 38,40; H 6,48; 6,44; N 6,45
$C_7H_{14}Cl_3N$. Вычислено %: C 38,44; H 6,40; N 6,40

N-Бензоильное производное имеет т. пл. 91—92° (из водного спирта)

Найдено %: N 4,30; 4,45
$C_{14}H_{18}Cl_3NO$. Вычислено %: N 4,34

ВЫВОДЫ

1. Взаимодействием тетрахлоралканов и трихлоралкенов строения $CCl_3(CH_2)_nCl$ и $CCl_2 = CH(CH_2)_nCl$ с аммиаком получены следующие амины: $CCl_3(CH_2)_4NH_2$, $CCl_3(CH_2)_6NH_2$, $CCl_2{=}CH(CH_2)_3NH_2$, $CCl_2{=}CH(CH_2)_5 \cdot NH_2$, $CCl_2 = CH(CH_2)_7NH_2$ и их бензоильные производные.

2. Гидрированием полихлорнитрилов, имеющих строения: $CCl_3(CH_2)_4CN$ и $CCl_2{=}CH(CH_2)_3CN$, водородом под давлением в присутствии никеля Ренея получены амины строения: $CHCl_2(CH_2)_4NH_2$ и $CCl_2{=}CH(CH_2)_3NH_2$ и их бензоильные производные.

3. 1,1,1-Трихлор-6-аминогексан получен действием азотистоводородной кислоты на 6,6,6-трихлорэнантовую кислоту. Трихлорэнантовая кислота была приготовлена из 1,1,1,5-тетрахлорпентана малоновым синтезом. Получены хлорангидрид и амид 6,6,6-трихлорэнантовой кислоты.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
24.I.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, В. И. Фирстов, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, № 5, 505.
2. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, ДАН 81, 199 (1951).
3. А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 6, 988.
4. S. Malkiel, J. Ph. Mesen, J. Am. Chem. Soc. 64, 2515 (1942).
5. Англ. пат. 652768; С. А. 46, 1577 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 1

А. Н. НЕСМЕЯНОВ и О. В. НОГИНА

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СМЕШАННЫХ АЛКИЛОРТОТИТАНАТОВ СТРОЕНИЯ $(RO)_3TiOR'$ и $(RO)_2Ti(OR')_2$

Среди органических соединений, содержащих титан, неизвестны соединения, в состав которых входят разноименные алкоксильные группы. Между тем, такие вещества безусловно интересны с точки зрения изучения их реакционной способности и применения их в синтетических целях, в частности, для синтеза титаноксановых соединений. Нам казалось, что из возможных путей синтеза смешанных алкилортотитанатов наиболее перспективные пути — доалкоксилирование галоидных алкоксититанов типа $(RO)_nTiX_{4-n}$, где $n = 1, 2, 3$, или действие четыреххлористого титана на смесь спиртов в присутствии веществ, связывающих хлористый водород.

В химии титана алкоголиз связи Ti — Cl осуществляется действием алкоголятов натрия или действием спиртов в присутствии аммиака и аминов. Учитывая опыт работы с алкилортотитанатами, мы решили осуществить синтез смешанных алкилортотитанатов действием спиртов на галоидные алкоксититаны в присутствии аммиака и аминов согласно схеме:

$$(RO)_nTiX_{4-n} + (4-n)\,R'OH + R''_3N \rightarrow (RO)_n\,Ti\,(OR')_{4-n} + R''_3N \cdot HX.$$

В ряду галоидных алкоксититанов доступными в настоящее время являются хлористые триалкоксититаны [1] и треххлористые алкоксититаны [2]. Что касается двухлористых алкоксититанов, то они легко доступны только в виде двойных соединений со спиртами [3,4]. Получение их свободными от спиртов представляет некоторые трудности, вследствие чего применение их в качестве исходных для синтеза смешанных эфиров ортотитановой кислоты неудобно.

Второй путь синтеза смешанных алкилортотитанатов, состоящий в непосредственном действии четыреххлористого титана на смесь спиртов в присутствии аммиака и аминов, является наиболее простым и удобным, так как он приводит к получению этих соединений в одну стадию из очень доступных исходных веществ. Однако в ряде случаев при применении этого метода, вероятно, можно ожидать получения смеси продуктов.

Изучение химических свойств алкилортотитанатов показало, что алкоксильные группы в их низших представителях весьма подвижны. Так, они крайне легко отщепляются под действием хлора и брома [4], а также в ряде случаев под действием хлоргидрата пиридина [5]. О том же свидетельствует и легко наступающий гидролиз алкилортотитанатов [6]. Можно было ожидать поэтому, что получение смешанных эфиров ортотитановой кислоты необходимо проводить в мягких условиях во избежание их диспропорционирования, приводящего к образованию смеси продуктов, например по схеме:

$$4\,(RO)_3\,TiOR' \xrightarrow[\text{нагревание}]{} 3\,(RO)_4\,Ti + (R'O)_4\,Ti.$$

Учитывая это, синтез смешанных алкилортотитанатов мы проводили на холоде, отгонку растворителя — при давлении 25—40 мм, а полученные эфиры перегоняли при 1—2 мм, подвергая перегонке небольшие количества.

Нами изучено действие изоамилового спирта на хлористый триэтокси-титан, этилового и изоамилового спирта на хлористый три-н.пропокси-титан, этилового, н. пропилового, изопропилового и аллилового спиртов на хлористый триизоамилоксититан, а также изоамилового спирта на трех-хлористый β-метоксиэтоксититан, н. гексилового спирта на треххлористый изобутоксититан, изопропилового спирта на треххлористый β-этоксиэтоксититан, этилового спирта на треххлористый изоамилоксититан. Часть реакций проводилась с применением аммиака в качестве вещества, связывающего хлористый водород; другая часть реакций проводилась при последовательном введении в реакционную смесь пиридина и аммиака [7]. При проведении реакций в присутствии аммиака без внесения в реакционную смесь пиридина нам не удалось получить вполне чистых смешанных эфиров ортотитановой кислоты. Анализ полученных продуктов показал завышенное (приблизительно на 1%) содержание в них углерода.

При проведении реакции в присутствии пиридина с последующим действием аммиака получен ряд смешанных алкилортотитанатов в индивидуальном виде. Так, в этих условиях удалось гладко с хорошими выходами осуществить доалкоксилирование хлористых алкоксититанов действием первичных спиртов (этиловый, н. пропиловый), вторичных (пропиловый), первичных с разветвленной цепью (изоамиловый) и непредельных (аллиловый). При этом получены следующие эфиры: этилтриизоамил-, н.пропилтриизоамил-, изопропилтриизоамил-, три-н.пропилизоамил- и аллилтриизоамилортотитанаты. Все эти вещества представляют собой бесцветные, довольно вязкие, гигроскопичные, легко гидролизующиеся жидкости, перегоняющиеся в вакууме. Следует отметить, что термическая устойчивость смешанных алкилортотитанатов сильно варьирует в зависимости от природы алкоксильных групп рассматриваемого соединения. Некоторые из полученных нами веществ выдерживали по две перегонки в вакууме, тогда как другие уже при второй перегонке кипели растянуто в интервале 15—20°.

Нам удалось в ряде случаев получить смешанные алкилортотитанаты непосредственным действием четыреххлористого титана на смесь спиртов в присутствии пиридина и аммиака. Эта реакция в общем виде может быть выражена таким образом:

$$n\mathrm{ROH} + (4-n)\,\mathrm{R'OH} + \mathrm{TiCl_4} + 4\mathrm{R''_3N} \rightarrow (\mathrm{RO})_n\mathrm{Ti}\,(\mathrm{OR'})_{4-n} + 4\mathrm{R''_3N \cdot HCl}.$$

В том случае, когда аллиловый и изоамиловый спирты брались в молярном отношении 1 : 3, был получен аллилтриизоамилортотитанат. Когда спирты брались в эквимолекулярном отношении, продуктом реакции был диаллилдиизоамилортотитанат. В том же случае, когда аллиловый и изоамиловый спирты были взяты в отношении 3 : 1, получен триаллилизоамилортотитанат. Во всех случаях указанные выше эфиры были единственными продуктами реакций.

Следует отметить, что взаимодействие смеси спиртов с четыреххлористым титаном зависит от природы взятых спиртов. Так, при действии четыреххлористого титана на смесь н.пропилового и изоамилового спиртов, взятых в эквимолекулярном отношении, нами был выделен с выходом в 33% три-н.пропилизоамилортотитанат, а не ди-н.пропилдиизоамилортотитанат.

Полученные этим методом смешанные алкилортотитанаты также представят собой бесцветные, вязкие, гигроскопичные и легко гидролизующиеся жидкости, перегоняющиеся в вакууме. Полученный этим путем три-н.пропилизоамилортотитанат по всем свойствам оказался идентичным

с веществом, полученным действием изоамилового спирта на хлористый три-н.пропоксититан. Точно так же идентичными оказались вещества, полученные действием аллилового спирта на хлористый триизоамилоксититан и действием четыреххлористого титана на смесь соответствующих спиртов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все описанные ниже опыты проводились с тщательно высушенными реактивами в условиях, исключающих доступ в прибор влаги воздуха.

Получение смешанных алкилортотитанатов действием спиртов на хлористые алкоксититаны

Получение изопропилтриизоамилортотитаната $i\text{-}C_3H_7OTi[OCH_2CH_2CH(CH_3)_2]_3$

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником, помещено 2,00 г (0,03 мол.) изопропилового спирта, 2,70 г (0,03 мол.) пиридина и 60 мл бензола. Из капельной воронки в колбу постепенно при перемешивании и охлаждении ледяной водой прибавлялся раствор 11,60 г (0,03 мол.) хлористого триизоамилоксититана в 60 мл бензола. Затем в колбу пропускался аммиак в течение 2 час. Выпавшие в осадок хлоргидрат пиридина и хлористый аммоний отфильтровывались. Бензол и непрореагировавший пиридин отгонялись при 25—30 мм. Образовавшийся в результате реакции изопропилтриизоамилортотитанат перегонялся в вакууме. Вещество перегналось при 154—155° (1,5 мм); n_D^{20} 1,4870. Выход продукта 65% от теоретического.

Найдено %: C 58,60; 58,70; H 10,93; 11,19; Ti 13,00; 13,10
$C_3H_7OTi(OC_5H_{11})_3$. Вычислено %: C 58,68; H 10,94; Ti 13,00

Получение этилтриизоамилортотитаната $C_2H_5OTi(OC_5H_{11}\text{-}i)_3$

Опыт проведен, подобно предыдущему. В реакцию взято 2,00 г (0,043 мол.) этилового спирта, 3,40 г (0,043 мол.) пиридина и 15,00 г (0,043 мол.) хлористого триизоамилоксититана. Аммиак пропускался в реакционную смесь в течение 2 час. Полученное после отгонки бензола и непрореагировавшего пиридина вещество перегналось при 151—153° (2 мм); n_D^{20} 1,4910. Выход сырого продукта 85% от теоретического.

Найдено %: C 57,87; 58,14; H 11,06; 10,87; Ti 13,52; 13,54
$C_2H_5OTi(OC_5H_{11})_3$. Вычислено %: C 57,61; H 10,80; Ti 13,51

Получение аллилтриизоамилортотитаната $CH_2{=}CH{-}CH_2OTi(OC_5H_{11}\text{-}i)_3$

Опыт проведен, подобно предыдущим. В реакцию взято 2,50 г (0,043 мол.) аллилового спирта, 3,40 г (0,043 мол.) пиридина и 15,0 (0,043 мол.) хлористого триизоамилоксититана. Аммиак пропускался в реакционную смесь в течение 2 час. Полученное вещество перегналось при 162,5—163,5° (1,5 мм); n_D^{20} 1,4960. Выход сырого продукта 82%.

Найдено %: C 59,16; 58,85; H 10,65; 10,50; Ti 13,19; 13,07
$C_3H_5OTi(OC_5H_{11})_3$. Вычислено %: C 59,00; H 10,45; Ti 13,07

Получение три-н.пропилизоамилортотитаната $(н.C_3H_7O)_3TiOC_5H_{11}\text{-}i$

Опыт проводился, как и предыдущие. В реакцию взято 4,06 г (0,046 мол.) изоамилового спирта, 3,6 г (0,046 мол.) пиридина и 12 г (0,046 мол.) хлористого три-н.пропоксититана. Аммиак пропускался в реакционную смесь

в течение 2 час. Полученное вещество перегналось при 127—130° (1 мм); n_D^{20} 1,4950. Выход 88% от теоретического.

Найдено %:	C 53,67; 53,92;	H 10,38; 10,50;	Ti 15,68; 15,74
$(C_3H_7O)_3TiOC_5H_{11}$. Вычислено %:	C 53,84;	H 10,33;	Ti 15,33

Получение н.пропилтриизоамилортотитаната н. $C_3H_7OTi(OC_5H_{11}\text{-}i)_3$

Опыт проведен, подобно предыдущим. В реакцию взято 2,10 г (0,034 мол.) н.пропилового спирта, 2,76 г (0,034 мол.) пиридина и 12,26 (0,035 мол.) хлористого триизоамилоксититана. Аммиак пропускался в реакционную смесь в течение 2 час. Полученное вещество перегналось при 149,5—151° 1,5—2 мм); n_D^{20} 1,4893. Выход сырого продукта 98%.

Найдено %:	C 59,11; 59,17;	H 11,04; 10,87;	Ti 12,89; 12,83
$C_3H_7OTi(OC_5H_{11})_3$. Вычислено %:	C 58,68;	H 10,94;	Ti 13,00

Получение смешанных алкилортотитанатов действием четыреххлористого титана на смесь спиртов

Получение триизоамилаллилортотитаната $(i\text{-}C_5H_{11}O)_3TiOCH_2{-}CH{=}CH_2$

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником, помещено 30 г (0,340 мол.) изоамилового спирта, 6,6 г (0,113 мол.) аллилового спирта, 35,9 г (0,45 мол.) пиридина и 60 мл бензола. Из капельной воронки в колбу при перемешивании и охлаждении ледяной водой постепенно прибавлялся раствор 21,5 г (0,113 мол.) четыреххлористого титана в 60 мл бензола. По окончании прибавления четыреххлористого титана в реакционную смесь пропускался аммиак в течение 2 час. Выпавшие в осадок хлоргидрат пиридина и хлористый аммоний отфильтровывались. Бензол и непрореагировавший пиридин отогнаны при 25—35 мм. Оставшаяся вязкая жидкость вся перегналась при 149—149,5° (0,5 мм). При второй перегонке вещество перегналось при 157,5—158° (1 мм); n_D^{20} 1,4960. Выход сырого продукта 27,5 г (66% от теоретического).

Найдено %:	C 58,95; 58,94;	H 10,60; 10,50;	Ti 13,15; 13,24
$C_3H_5OTi(OC_5H_{11})_3$. Вычислено %:	C 59,00;	H 10,45;	Ti 13,07

Таким образом, в качестве единственного титансодержащего продукта в этом опыте получен аллилтриизоамилортотитанат, по всем свойствам оказавшийся идентичным с веществом, полученным действием аллилового спирта на хлористый триизоамилоксититан, как описано выше.

Получение диаллилдиизоамилортотитаната $(CH_2{=}CH{-}CH_2O)_2Ti(OC_5H_{11}\text{-}i)_2$

Опыт проведен, подобно предыдущему. В реакцию взято 13,2 г (0, 22 мол.) аллилового спирта, 20,0 г (0,22 мол.) амилового спирта, 35,9 г (0,45 мол.) пиридина и 21,6 г (0,11 мол.) четыреххлористого титана. Аммиак пропускался в реакционную смесь в течение 2 час. Получившийся в результате реакции диаллилдиизоамилортотитанат перегнался при 160—161,5° (1 мм); n_D^{20} 1,5050. Выход сырого продукта 77% от теоретического.

Найдено %:	C 57,41; 57,15;	H 9,58; 9,86;	Ti 14,49; 14,35
$(C_3H_5O)_2Ti(OC_5H_{11})_2$. Вычислено %:	C 57,14;	H 9,59;	Ti 14,24

Получение триаллилизоамилортотитаната $(CH_2{=}CH-CH_2O)_3TiOC_5H_{11}\text{-}i$

Опыт проведен, подобно предыдущему, В реакцию взято 19,8 г (0,34 мол.) аллилового спирта, 10,0 г (0, 11 мол.) изоамилового спирта, 35,9 г (0,45 мол.) пиридина и 91,6 г (0,11 мол.) четыреххлористого титана. Аммиак пропускался в реакционную смесь в течение 2 час. Получившийся в результате реакции триаллилизоамилортотитанат перегнался при 150—151° (1 мм); n_D^{20} 1,5222. Выход сырого продукта 27 г, 77,5% от теоретического.

	Найдено %:	C 54,45; 54,30;	H 8,71; 8,68;	Ti 15,74; 15,71
$(C_3H_5O)_3TiOC_5H_{11}$.	Вычислено %:	C 54,90;	H 8,56;	Ti 15,64

При повторной перегонке вещество перегналось растянуто при 151—165° (1 мм), очевидно вследствие диспропорционирования триаллилизоамилортотитаната, происходящего при нагревании

Получение три-н.пропилизоамилортотитаната $(н.C_3H_7O)_3TiOC_5H_{11}\text{-}i$

Опыт проведен, подобно предыдущим. В реакцию взято 10,5 г (0,17 мол.) н.пропилового спирта, 15,5 г. (0,17 мол.) изоамилового спирта, 27,8 г (0,35 мол.) пиридина и 16,7 г. (0,088 мол.) четыреххлористого титана. Аммиак пропускался в реакционную смесь в течение 2 час. После отгонки бензола и непрореагировавшего пиридина осталась вязкая жидкость, весящая 26,9 г, что соответствует почти количественному использованию загруженной смеси спиртов. Эта жидкость перегналась в вакууме в пределах от 152,5 до 164° (2 мм). Из низшей фракции при второй перегонке удалось выделить продукт, кипящий при 128—130° (1 мм); n_D^{20} 1,4940, по всем свойствам идентичный с три-н.пропилизоамилортотитанатом, полученным действием изоамилового спирта на хлористый три-н.пропоксититан (см. выше). Такой состав этого продукта подтвержден анализом.

	Найдено %:	C 54,25; 54,10;	H 10,40; 10,48;	Ti 14,80; 14,89
$(C_3H_7O)_3TiOC_5H_{11}$.	Вычислено %:	C 53,84;	H 10,33;	Ti 15,33

Выход чистого три-н.пропилизоамилортотитаната составил 33%, считая на загруженный н.пропиловый спирт. Вышекипящие фракции полученной смеси продуктов ближе не исследовались.

Диспропорционирование три-н.пропилизоамилортотитаната при нагревании

5 г чистого три-н.пропилизоамилортотитаната, полученного в предыдущем опыте, были подвергнуты перегонке в более жестких условиях — при 6 мм. В процессе перегонки вещество претерпевало диспропорционирование, что видно из того, что оно при этом перегналось в интервале 154—174°.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод синтеза смешанных алкилортотитанатов, заключающийся в действии спиртов на хлористые алкоксититаны в присутствии пиридина и аммиака.

2. Разработан метод синтеза смешанных алкилортотитанатов, состоящий в действии четыреххлористого титана на смесь спиртов в присутствии пиридина и аммиака.

3. Получены представители ранее не описанного класса соединений: изопропилтриизоамилортотитанат, этилтриизоамилортотитанат, аллил-

триизоамилортотитанат, н.пропилтриизоамилортотитанат, три-н.пропилизоамилортотитанат, триаллилизоамилортотитанат и диаллилдиизоамилортотитанат.

* * *

Когда наша работа была уже оформлена к печати, появилась статья [8], в которой упоминается о получении некоторых диалкилдиарилортотитанатов методом частичной переэтерификации бутилортотитаната. Однако описанные автором продукты никак не очищались, а приводимые им данные анализа на титан также хорошо отвечают и эквимолекулярной смеси соответствующих симметричных алкилортотитанатов. В этой же работе автор пишет о получении им β-хлорэтилортотитаната и бензилортотитаната — веществ, уже описанных нами в 1951 г. [4].

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
27.III.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. О. В. Ногина, Р. Х. Фрейдлина, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 1, 76.
2. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, О. В. Ногина, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 6, 1037.
3. J. S. Jennings, W. Wardlaw, W. J. R. Way, J. Chem. Soc. 1936, 637.
4. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, О. В. Ногина, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, № 5, 518.
5. О. В. Ногина, Р. Х. Фрейдлина, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 1950, № 3, 327.
6. А. Н. Несмеянов, Э. М. Брайнина, Р. Х. Фрейдлина, ДАН 85, 571 (1952).
7. N. M. Cullinane, S. J. Chard, G. F. Price, B. B. Millward, J. Soc. Chem. Ind. (London) 69, Suppl. No 1, 38 (1950); C. A. 45, 7950i (1951).
8. A. Thomas, Peintures. Pigments. Vernis (du Pont) 28, 457 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 1

Н. К. КОЧЕТКОВ

β-АМИНОВИНИЛКЕТОНЫ

СООБЩЕНИЕ 2. НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ АЛКИЛ-β-ДИАЛКИЛАМИНОВИНИЛКЕТОНОВ

В предыдущем сообщении [1], посвященном синтезу алкил-β-диалкиламиновинилкетонов, на основании рассмотрения их физических свойств нами было высказано предположение о сильной поляризации их молекул.

$$RC(=O)-CH=CH-N\begin{matrix}R'\\R'\end{matrix}$$

Естественно, это обстоятельство должно было найти свое отражение и в химических свойствах алкил-β-диалкиламиновинилкетонов, которые рассматриваются в этой работе.

В соответствии с приведенной схемой, указывающей на электронное смещение от азота к карбонильной группе, от алкил-β-диалкиламиновинилкетонов можно ожидать сравнительно с их насыщенными аналогами — основаниями Манниха — подавления основных свойств и понижения активности как двойной связи, так и карбонильной группы. Вопрос о понижении основных свойств уже рассматривался нами ранее [1]. С целью решения вопроса об активности кратной связи мы изучили каталитическое гидрирование этих соединений.

Вопрос о гидрировании винилогов амидов кислот, к которым относятся и алкил-β-диалкиламиновинилкетоны, до сих пор не может считаться выясненным. По данным одной группы исследователей [2], винилоги амидов (более сложной структуры, чем полученные нами соединения) не гидрируются нормально, а испытывают гидрогенолиз по C — N-связи. По данным других авторов [3], пропенил-β-диметиламиновинилкетон $CH_3CH=CHCOCH=CHN(CH_3)_2$ напротив, нормально гидрируется по обеим кратным связям.

Наши опыты по гидрированию алкил-β-диалкиламиновинилкетонов показали, что эти соединения поглощают водород с большим трудом. Так, при применении палладия на носителях (уголь, карбонат бария) гидрирование полностью останавливается после поглощения примерно 0,05 моля водорода. При применении окиси платины гидрирование также идет очень медленно и в течение 10—15 час. поглощается 1 моль водорода, причем во всех случаях в реакционной смеси остается около половины исходного алкил-β-диалкиламиновинилкетона и, вследствие гидрогенолиза C — N-связи, образуется предельный кетон. Нами было подробнее исследовано гидрирование метил-β-диэтиламиновинилкетона на платине. Из реакционной смеси была выделена часть исходного вещества и, наряду с ним, отмечено образование метилэтилкетона, идентифицированного в виде динитрофенилгидразона, и диэтиламина, выделенного в виде пикрата. Продукта нормальной реакции — метил-β-диэтиламиноэтилкетона не образовалось вовсе. Это приводит к заключению, что при гидрировании в первую очередь про-

исходит разрыв связи C — N, после чего образовавшийся метилвинилкетон гидрируется по двойной связи:

$$CH_3COCH = CHN(C_2H_5)_2 \xrightarrow[(Pt)]{H} NH(C_2H_5)_2 + CH_3COCH = CH_2 \rightarrow CH_3COC_2H_5.$$

Другую возможность — первоначальное гидрирование кратной связи и последующий гидрогенолиз — следует исключить, так как хорошо известно, что манниховские основания при гидрировании образуют аминоспирты и гидрогенолиза связи C — N не испытывают [4].

Таким образом, наши опыты подтверждают данные о гидрогенолизе винилогов амидов кислот при гидрировании и ставят под сомнение результаты английских авторов о нормальном гидрировании алкил-β-аминовинилкетонов [3]. Полученный результат, помимо лабильности связи C — N, указывает также на сильную подавленность кратной связи в алкил-β-диалкиламиновинилкетонах.

Вторым фактом, особенно ярко демонстрирующим дезактивацию двойной связи, является полная потеря аминовинилкетонами диенофильной активности. α,β-Непредельные кетоны относятся, как хорошо известно, к наиболее активным диенофилам. Метилвинилкетон, например, реагирует с циклопентадиеном очень бурно [5]. Алкил-β-хлорвинилкетоны реагируют менее энергично, однако являются еще очень активными диенофилами [6, 7] и при комнатной температуре вступают в конденсацию с циклопентадиеном на 70—85%. В отличие от этого метил-β-диметиламиновинилкетон не реагирует с циклопентадиеном, одним из наиболее активных диенов, даже при многочасовом нагревании до 180°, и полностью возвращается неизмененным.

Для выяснения вопроса об активности карбонильной группы в алкил-β-диалкиламиновинилкетонах представлялось интересным изучить их реакцию с азотистыми основаниями. Можно было предполагать [8], что в этом случае из-за подвижности диалкиламиногруппы реакция будет идти подобно тому, как это отмечено нами ранее для алкил-β-хлорвинилкетонов [9, 10], т. е. будет сопровождаться циклизацией и образованием соответствующего гетероцикла. Мы избрали для подробного исследования реакцию алкил-β-диалкиламиновинилкетонов с гидроксиламином. Оказалось, что при нагревании алкил-β-диалкиламиновинилкетонов с гидроксиламином в метаноле в течение 5—6 час. очень гладко с выходами в 65—85% образуются алкилизоксазолы, и в этом отношении диалкиламиновинилкетоны реагируют подобно β-хлорвинилкетонам. Исследование полученных алкилизоксазолов указывает, однако, на существенную разницу между этими реакциями. При взаимодействии алкил-β-хлорвинилкетонов с солянокислым гидроксиламином, как это было показано нами совместно с Несмеяновым и Семеновым [10], полученные изоксазолы состояли из смеси 3- и 5-алкилизоксазолов (γ- и α-изомеров), в которой количество 5-алкилизоксазола составляло 60%. Обработка алкилизоксазолов, полученных из алкил-β-диалкиламиновинилкетонов, алкоголятом натрия по Кляйзену [11] дает с выходом более 90% натриевую соль соответствующего β-кетонитрила. Это указывает на то, что полученные изоксазолы содержат главным образом 5-алкилизоксазолы (α-изомеры), а может быть, если учесть несовершенство метода Кляйзена с аналитической точки зрения, являются и вовсе чистыми α-изомерами. Таким образом, доминирующее направление реакции аминовинилкетонов с гидроксиламином может быть выражено уравнением.

$$RCOCH = CHNR_2' + NH_2OH \rightarrow \begin{array}{c} CH - CH \\ \| \quad\quad \| \\ N \quad\quad C - R. \\ \diagdown O \diagup \end{array}$$

Полученный результат вполне определенно указывает на то, что первым актом реакции является замена диалкиламиногруппы на остаток гидроксиламина, после чего уже наступает циклизация. Из этого видно, что в β-аминовинилкетонах в отличие от β-хлорвинилкетонов, которые дают ~40% γ-изомера (образующегося за счет первоначальной реакции гидроксиламина по карбонилу), карбонильная группа в значительной мере подавлена и не проявляет столь типичной для нее реакционной способности по отношению к нуклеофильному реагенту, каким является гидроксиламин. Это вполне понятно с точки зрения высказанного выше положения о сильном электронном сдвиге в молекуле аминовинилкетона, который приводит к уменьшению положительного заряда на углероде карбонильной группы.

Конденсация алкил-β-диалкиламиновинилкетонов с гидроксиламином имеет и препаративное значение. При помощи этой реакции можно получить чистые или почти чистые α-алкилизоксазолы, которые до сих пор остаются трудно доступными соединениями. Самостоятельный интерес приобретает и реакция расщепления α-алкилизоксазолов алкоголятом, так как этим путем из аминовинилкетонов через изоксазолы можно получить с суммарным выходом 60—65% очень трудно доступные β-кетонитрилы:

$$RCOCH = CHNR_2' \xrightarrow{NH_2OH} \begin{matrix} CH - CH \\ \| \quad\quad \| \\ N \quad\quad CR \\ \diagdown O \diagup \end{matrix} \xrightarrow{C_2H_5ONa} R - \underset{\displaystyle ONa}{\underset{|}{C}} = CHCN.$$

Возможности использования β-аминовинилкетонов для синтеза гетероциклических соединений не ограничиваются получением изоксазолов. Ранее нами был описан синтез 2-окси-3-циан-6-алкилпиридинов путем конденсации ацеталей β-кетоальдегидов с цианацетамидом в присутствии ацетата пиперидина [12]. При этом нами высказано предположение о том, что эта реакция идет через промежуточное образование β-N-пиперидиламиновинилкетонов. В целях проверки этого предположения мы изучили взаимодействие алкил-β-диалкиламиновинилкетонов с цианацетамидом. Оказалось, что реакция идет очень гладко при нагревании смеси реагентов в водном растворе, причем образуются 2-окси-3-циан-6-алкилпиридины:

$$\begin{matrix} CHNR_2' \\ \diagup\!\diagup \\ CH \\ | \\ RCO \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2CN \\ | \\ CO \\ \diagup \\ H_2N \end{matrix} \rightarrow \text{(R-пиридин с CN и OH)}$$

В отличие от конденсации ацеталя β-кетоальдегида с цианацетамидом, в этом случае реакция идет значительно быстрее и, что самое существенное, не требует применения конденсирующего средства. Это является серьезным доводом в пользу высказанного нами соображения о механизме реакции ацеталей β-кетоальдегидов с цианацетамидом [12], причем мы склонны думать, что и конденсации оксиметиленкетонов [14] и β-дикетонов [13] с цианацетамидом в присутствии пиперидина идут по аналогичной схеме, т. е. через промежуточное образование β-N-пиперидиламиновинилкетона.

С препаративной точки зрения приводимое в настоящей работе видоизменение синтеза замещенных 2-оксипиридинов следует предпочесть разработанному нами ранее методу синтеза через ацетали β-кетоальдегидов, так как реакция с β-аминовинилкетонами идет быстрее; последние, кроме того, удобнее в работе и получаются с лучшими выходами, чем ацетали β-кетоальдегидов. Предлагаемый здесь вариант синтеза упрощается еще тем, что β-аминовинилкетон можно не выделять из реакционной смеси. В этом случае водный раствор, полученный при конденсации алкил-β-хлорвинилкетона со вторичным амином, содержащий β-аминовинилкетон и небольшой избыток амина, обрабатывается цианацетамидом при нагревании; при этом

быстро выделяется оксицианпиридин, выход которого существенно не отличается от получаемого при работе по первоначальному методу [12]. В таком виде синтез 2-оксипиридинов, который по существу уже основан непосредственно на алкил-β-хлорвинилкетонах, является наиболее удобным из известных методов синтеза этих соединений.

Далее мы исследовали взаимодействие алкил-β-диалкиламиновинилкетонов с реактивом Гриньяра. При взаимодействии метил-β-диметиламиновинилкетона или метил-β-диэтиламиновинилкетона с метилмагнийиодидом в обычных условиях после гидролиза реакционной смеси был выделен с выходом ~20% этилиденацетон, идентифицированный в виде динитрофенилгидразона:

$$CH_3COCH = CHN(CH_3)_2 + CH_3MgJ \rightarrow CH_3COCH = CHCH_3.$$

Полученный результат заслуживает внимания особенно потому, что, как известно, простейшие алкил-β-хлорвинилкетоны реагируют с магнийорганическими соединениями по обычной схеме и образуют β-хлорвинилкарбинолы [15]. В нашем случае, видимо, снова проявляется относительная подавленность карбонильной группы β-диалкиламиновинилкетона по отношению к нуклеофильному реагенту, вследствие чего атака направляется на β-углеродный атом. Вопрос о том, идет ли реакция путем 1,4-присоединения магнийорганического соединения или происходит непосредственная замена диалкиламиногруппы, требует специального исследования. Мы склоняемся ко второму предположению, потому что образовиние этилиденацетона можно констатировать в реакционной смеси еще до ее гидролиза.

Представлялось интересным исследовать также взаимодействие β-диалкиламиновинилкетонов с галоидными алкилами. В связи с сопряжением электронной пары атома азота с кратной связью в этом случае можно было ожидать проявления переноса реакционного центра, который, по данным Несмеянова [16], играет решающую роль в реакциях такого рода систем. Мы исследовали эту реакцию пока только на одном примере.

При нагревании метил-β-диметиламиновинилкетона с избытком иодистого метила из реакционной смеси вскоре выпадает кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде и содержащее ионный галоид; анализ его соответствует продукту присоединения одного моля иодистого метила к одному молю аминовинилкетона. После гидролиза полученного соединения кипящей водой из реакционной смеси был выделен 2-оксиметиленбутанон $CH_3COC(CH)_3 = CHOH$. Таким образом, суммарно реакция может быть представлена уравнением:

$$CH_3COCH = CHN(CH_3)_2 + CH_3J \xrightarrow{H_2O} CH_3CO\overset{\overset{CH_3}{|}}{C} = CHOH + (CH_3)_2NH \cdot HJ.$$

Удобнее эту реакцию осуществлять без выделения промежуточного продукта присоединения: метил-β-диметиламиновинилкетон нагревается с избытком иодистого метила, затем к реакционной смеси добавляется вода, избыток иодистого метила отгоняется при нагревании и продукт реакции извлекается эфиром. При таком способе работы оксиметилбутанон был выделен с выходом в 17,4%.

Таким образом, взаимодействие иодистого метила с метил-β-диметиламиновинилкетоном идет с переносом реакционного центра и нуклеофильная атака направляется на β-углеродный атом:

$$CH_3\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-CH=CH-\ddot{N}\langle^{CH_3}_{CH_3}$$

В связи с этим нужно отметить, что диалкиламиноэтилкетоны (так называемые основания Манниха) образуют нормальные иодалкилаты. Следовательно, в насыщенных изологах аминовинилкетонов перенос реакционного центра уже не наступает. Остается неясным, почему реакционный центр при алкилировании диалкиламиновинилкетона не переносится на конец сопряженной системы и не образуется О-производного.

При взаимодействии иодистого метила с метил-β-диметиламиновинилкетоном, по всей вероятности, имеет место непосредственное алкилирование по α-углеродному атому, а не перегруппировка первоначально образующегося иодметилата. В пользу этого говорит то, что при метилировании метил-β-диэтиламиновинилкетона также образуется только оксиметиленбутанон, а оксиметиленпентанона $CH_3COC(C_2H_5) = CHOH$, образования которого также можно было ожидать, не получается.

Вероятно, найденную нами реакцию можно изобразить следующей схемой:

$$CH_3COCH = CHN(CH_3)_2 \rightarrow \left[CH_3CO\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}H} - CH = \overset{+}{N}(CH_3)_2\right]J' \rightarrow CH_3COC(CH_3) = CHOH.$$

Нам удалось найти в литературе одну близкую по характеру к описанной реакцию. Робинсон [17] при исследовании реакции диэтиламинокротонового эфира с иодистым этилом после гидролиза реакционной массы констатировал образование α-этилацетоуксусного эфира. При дальнейшем изучении этой реакции [18] авторы также пришли к выводу о непосредственном алкилировании по углероду.

Таким образом, проведенное нами исследование свойств алкил-β-диалкиламиновинилкетонов указывает на большое своеобразие этих соединений. Следует еще упомянуть, что все полученные соединения дают окраску с хлорным железом. Возможно, это объясняется гидролизом аминовинилкетона до β-кетоальдегида. Однако, может быть, природа этого явления более сложна, так как при добавлении безводного хлорного железа к раствору аминовилилкетона в абсолютном эфире выпадает интенсивно окрашенное масло, не растворимое в эфире. Это указывает на то, что окрашенное соединение должно иметь солеобразную структуру, например:

$$\underset{\displaystyle OFeCl_2}{\underset{|}{RC}} = CH - CH = \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{\overset{+}{N}}}R_2'$$

Такое предположение, неподтвержденное пока экспериментально, согласуется с общим характером алкил-β-диалкиламиновинилкетонов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрирование метил-β-диэтиламиновинилкетона

5,0 г метил-β-диэтиламиновинилкетона гидрировалось в 40 мл спирта над окисью платины (0,15 г) при комнатной температуре. Поглощение водорода идет очень медленно: в течение 11 час. поглотилось 750 мл водорода (по расчету на 1 моль требуется 800 мл), после чего гидрирование практически прекратилось. Катализатор отфильтровывался; из фильтрата на водяной бане отгонялась фракция с температурой кипения до 85°. Остаток перегонялся в вакууме, причем он полностью перешел при 122—124° (5 мм), вес 2,1 г. После повторной перегонки вещество имело т. кип. 123—124° (5 мм) и n_D^{20} 1,5358, что соответствует константам исходного метил-β-диэтиламиновинилкетона.

Фракция фильтрата с температурой кипения до 85° (при нормальном давлении) была подкислена 10 мл 10%-ной соляной кислоты и снова ото-

гнана досуха. Дестиллат насыщен динитрофенилгидразином, выпавшие на утро кристаллы отфильтрованы и перекристаллизованы из спирта. Получены оранжево-красные иглы с т. пл. 114—115°. Смешанная проба с динитрофенилгидразоном метилэтилкетона депрессии температура плавления не дала.

Сухой остаток от перегонки обработан 20%-ным едким натром и извлечен эфиром. Вытяжка промыта водой, высушена над сульфатом магния и насыщена пикриновой кислотой. Выпавшие кристаллы отфильтрованы и перекристаллизованы из спирта. Получены желтые кристаллы с т. пл. 153—154°. Смешанная проба с пикратом диэтиламина депрессии температура плавления не дала.

5-Метилизоксазол

14,0 г метил-β-диэтиламиновинилкетона и 7,5 г солянокислого гидроксиламина нагревались в 40 мл метанола в течение 5 час. В горячую реакционную смесь добавлен горячий раствор 70 г хлористого кадмия в 50 мл воды. Выделившиеся кристаллы через несколько часов были отфильтрованы, отжаты досуха на фильтре, слегка увлажнены водой и подвергнуты сухой перегонке в небольшой перегонной колбе. Нижний слой дестиллата отделялся, верхний насыщался хлористым аммонием и извлекался эфиром. Соединенная с основной порцией вещества вытяжка сушилась над сульфатом магния, эфир отгонялся и остаток перегонялся из колбочки с небольшим дефлегматором; он полностью перегонялся при 121—122°. Выход 4,9 г (59% от теоретического). После повторной перегонки метилизоксазол имел следующие константы: т. кип. 121—122° (750 мм); d_4^{20} 1,0224; n_D^{20} 1,4368; найдено MR 21, 28; вычислено для C_4H_5O N F MR 21,39 (инкремент азота, 2,84 (ср. [10]).

1,0686 г вещества растворялись в 10 мл спирта и обрабатывались при охлаждении спиртовым раствором алкоголята (1,0 г натрия в 5 мл спирта), причем немедленно выпадал осадок. Через 30 мин. было добавлено 30 мл абсолютного эфира, осадок отфильтровывался, промывался абсолютным эфиром и сушился в вакууме. Вес натриевой соли цианацетона 1,244 г, что соответствует содержанию 92% α-изомера. Фенилгидразон цианацетона получен при обработке натриевой соли фенилгидразином в водной среде с добавлением небольшого количества уксусной кислоты. После перекристаллизации из спирта выделены бесцветные кристаллы, т. пл. 100—101°. Литературные данные для фенилгидразона цианацетона: т. пл. 101—102° [19].

5-Пропилизоксазол

13,0 г пропил β-диметиламиновинилкетона и 7,5 г солянокислого гидроксиламина нагревались в 40 мл метанола в течение 5 час.; к смеси добавлялся трехкратный объем воды и выделившееся масло извлекалось эфиром. Вытяжки сушились над сульфатом магния, эфир отгонялся и остаток перегонялся из колбочки с небольшим дефлегматором. Собрана фракция с т. кип 159—161°. Выход 9,0 г (89% от теоретического). После повторной перегонки пропилизоксазол имел следующие константы: т. кип. 161,0—161,5° d_4^{20} 0,9682; n_D^{20} 1,4460; найдено MR 30,61; вычислено для C_6H_9ON F MR 30,63 инкремент азота 2,84 (ср. [10]).

Найдено %: N 12,54; 12,62
C_6H_9ON. Вычислено %: N 12,60

Пропилизоксазол — бесцветное масло с характерным запахом.

1,0120 г вещества обрабатывались спиртовым раствором алкоголят (1 г натрия в 15 мл спирта), как это описано в предыдущем опыте. Ве

осадка натриевой соли бутироилацетонитрила 1,1214 г, что соответствует содержанию 91,4% α-изомера. Фенилгидразон бутироилацетонитрила получен аналогично предыдущему опыту и после перекристаллизации из спирта имеет т. пл. 96°.

Найдено %: N 21,03; 21,10
$C_{12}H_{15}N_3$. Вычислено %: N 20,88

2-Окси-3-циан-6-метилпиридин

а) 5,0 г метил-β-диметиламиновинилкетона и 4,5 г цианацетамида в 50 мл воды нагревались до кипения, причем чрез 10—15 мин. начинал выпадать кристаллический осадок продукта конденсации. После двухчасового кипячения смесь охлаждалась и осадок отфильтровывался. Фильтрат кипятился еще 2 часа, небольшое количество выпавшего по охлаждении осадка отфильтровано и добавлено к основной порции вещества. Выход 4,1 г (65% от теоретического). После перекристаллизации из воды выпали бесцветные иглы, с т. пл. 278—280°. Смешанная проба с заведомым образцом 2-окси-3-циан-6-метилпиридина депрессии температуры плавления не дала. Литературные данные для 2-окси-3-циан-6-метилпиридина: т. пл. 276—278° [12].

б) 5,0 г метил-β-хлорвинилкетона при энергичном перемешивании и охлаждении постепенно добавлялись к 25 мл 40%-ного водного раствора диметиламина. Затем добавлено 5,0 г цианацетамида в 20 мл воды и смесь нагревалась до кипения, причем через 15 мин. начал кристаллизоваться продукт конденсации. Через 1 час смесь была охлаждена и осадок отфильтрован. Выход 3,9 г (59% от теоретического). После перекристаллизации из воды получены бесцветные иглы с т. пл. 279—281°.

2-Окси-3-циан-6-пропилпиридин

2,1 г пропил-β-диметиламиновинилкетона и 1,5 г цианацетамида в 20 мл воды нагревались до кипения в течение 5 час. По охлаждении кристаллический осадок отфильтровывался и промывался холодной водой. Выход 1,75 г (72% от теоретического). После перекристаллизации из воды получены бесцветные иглы с т. пл. 147—148°. Смешанная проба с 2-окси-3-циан-6-пропилпиридином депрессии температуры плавления не дала. Литературные данные для 2-окси-3-циан-6-пропилпиридина: т. пл. 147—148° [12]; т. пл. 153° [14].

2-Окси-3-циан-6-изобутилпиридин

Получен аналогично предыдущему из 3,5 г изобутил-β-диметиламиновинилкетона и 2,7 г цианацетамида. Продукт конденсации выпал в виде масла, которое быстро и полностью закристаллизовывалось. После перекристаллизации из спирта выпали бесцветные иглы с т. пл. 148—149°. Выход 2,9 г (74,8% от теоретического). Литературные данные для 2-окси-3-циан-6-изобутилпиридина: т. пл. 149—150° [14].

Взаимодействие метил-β-диметиламиновинилкетона с метилмагнийиодидом

К раствору метилмагнийиодида, полученного обычным способом из 47,0 г иодистого метила и 7,0 г магния в 250 мл эфира, постепенно добавлялось при энергичном перемешивании и охлаждении в смеси льда с солью 41,0 г метил-β-диметиламиновинилкетона в равном объеме эфира. Выпало масло, которое вскоре закристаллизовалось; в реакционной смеси появился характерный резкий запах этилиденацетона. После трехчасового переме-

шивания при комнатной температуре к смеси при охлаждении добавлялась 10%-ная соляная кислота до полного растворения осадка. Эфирный слой отделялся, водный многократно извлекался эфиром, вытяжки сушились над сульфатом магния и эфир отгонялся из колбы с хорошим дефлегматором. При перегонке остатка собиралась фракция с т. кип. 119—124°. После повторной перегонки вещество имело следующие константы: т. кип. 121—123°; d_4^{20} 0,8573; n_D^{20} 1,4390; найдено *MR* 25,81; вычислено для C_5H_8O *MR* 24,83. Выход 6,9 г (19,8% от теоретического). Литературные данные для этилиденацетона: т. кип. 122—124°; d_4^{20} 0,8577; n_D^{20} 1,4390 [20].

Динитрофенилгидразон получен в спирте и перекристаллизован из него же. Динитрофенилгидразон — оранжево-красные иглы с т. пл. 153—154°.

Найдено %: N 21,09; 21,32
$C_{11}H_{12}O_4N_4$. Вычислено %: N 21,21

Смешанная проба с динитрофенилгидразоном этилиденацетона депрессии температуры плавления не дала.

Взаимодействие метил-β-диметиламиновинилкетона с иодистым метилом

а) 25,0 г метил-β-диметиламиновинилкетона и 52,0 г иодистого метила нагревались до кипения в течение 6 час. По охлаждении в реакционной смеси выделилось значительное количество кристаллов. К смеси было добавлено 50 мл воды и она снова нагревалась до кипения в течение 30 мин., причем основная масса иодистого метила отогналась с водяным паром. По охлаждении смесь извлекалась эфиром, вытяжки сушились над сульфатом натрия, эфир отгонялся и остаток подвергался перегонке. Была собрана фракция с т. кип. 145—150°, которая полностью закристаллизовалась в приемнике. После повторной перегонки и последующей медленной сублимации вещество имело т. кип. 145—148° и т. пл. 72°. Выход 3,4 г (17,5% от теоретического).

Найдено %: C 59,49; 59,53; H 8,18; 8,38
$C_5H_8O_2$. Вычислено %: C 59,98; H 8,05

Вещество представляет собой бесцветные, легко летучие кристаллы, растворимые в органических растворителях, слабо растворимые воде. Дают с хлорным железом красно-фиолетовую окраску. Литературные данные для оксиметиленбутанона: т. кип. 145—147°, т. пл. 73° [21].

б) 6,0 г метил-β-диметиламиновинилкетона и 9,0 г иодистого метила нагревались до кипения в 30 мл сухого бензола в течение 4 час., после чего реакционная смесь оставлялась на несколько дней. Кристаллической осадок продукта присоединения отфильтровывался и перекристаллизовывался из абсолютного спирта. Получены слегка окрашенные кристаллы с т. пл. 120—122° (с разложением). Выход 4,5 г (33% от теоретического).

Найдено %: N 5,71; 5,62
$C_7H_{14}ONJ$. Вычислено %: N 5,48

Кристаллы хорошо растворяются в воде, не растворяются в углеводородах, из водного раствора при добавлении азотнокислого серебра немедленно выпадает осадок иодистого серебра. После обработки вещества кипящей водой, как описано выше, из реакционной смеси был выделен оксиметиленбутанон, идентичный с полученным при прямом гидролизе реакционной смеси.

* * *

Считаю своим приятным долгом выразить благодарность А. Н. Несмеянову за ценные советы и постоянное внимание к работе.

ВЫВОДЫ

1. При гидрировании алкил-β-диалкиламиновинилкетонов происходит гидрогенолиз азот-углеродной связи, в результате чего образуется предельный кетон и вторичный амин.

2. При взаимодействии алкил-β-диалкиламиновинилкетонов с гидроксиламином образуются 5-алкилизоксазолы, что является удобным методом их синтеза.

3. При взаимодействии алкил-β-диалкиламиновинилкетонов с цианацетамидом образуются 2-окси-3-циан-6-алкилпиридины.

4. При взаимодействии метил-β-диметиламиновинилкетона с метилмагнийиодидом образуется этилиденацетон.

5. Реакция метил-β-диметиламиновинилкетона с иодистым метилом идет с переносом реакционного центра, в результате чего образуется оксиметиленбутанон.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
и
Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
8.I.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Кочетков, Изв. АН СССР, ОХН **1953**, № 6, 991.
2. R. Backer, A. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc. 68, 2009 (1946).
3. K. Bowden, E. Braude, E. Jones B. Weedon, J. Chem. Soc. **1946**, 45.
4. K. Mannich, W. Lammering, Ber. 55, 3510 (1922).
5. А. Ф. Платэ, Т. А. Меерович, Изв. АН СССР, ОХН **1940**, № 2, 219
6. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. Я. Карпейский, Г. В. Александрова, ДАН 82, 409 (1952).
7. Н. К. Кочетков, Г. В. Александрова, ДАН 85, 1033 (1952).
8. E. André, Ann. chim. (8), 29, 513 (1913).
9. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская, Изв. АН СССР, ОХН **1950**, № 1, 350.
10. Н. К. Кочетков, А. Н. Несмеянов, Н. А. Семенов, Изв. АН СССР ОХН, **1951**, № 1, 87.
11. L. Claisen, Ber. 36, 3673 (1903).
12. Н. К. Кочетков, ДАН 84, 289 (1952).
13. J. Bardhan, J. Chem. Soc. **1929**, 2223.
14. R. Mariella, J. Am. Chem. Soc. 69, 2670 (1947); 73, 1368 (1951).
15. M. Julia, Ann. chim. (10), 5, 595 (1950).
16. А. Н. Несмеянов, Уч. зап. МГУ, 132, 5 (1950).
17. R. Robinson, J. Chem. Soc. 109, 1038 (1916).
18. W. Lauer, G. Lones, J. Am. Chem. Soc. 59, 232 (1937).
19. L. Claisen, Ber. 42, 59 (1909).
20. K. Auwers, F. Eisenlohr, J. prakt. Chem. (2), 82, 124, (1910).
21. O. Diels, K. Ilberg, Ber. 49, 160 (1916).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 1

И. Н. НАЗАРОВ и М. С. БУРМИСТРОВА

СИНТЕЗ СТЕРОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И РОДСТВЕННЫХ ИМ ВЕЩЕСТВ

СООБЩЕНИЕ XXIV. КОНДЕНСАЦИЯ 3,8-ДИМЕТИЛ-1-ВИНИЛ-$\Delta^{1,5}$-ТЕТРАГИДРОИНДЕНА С α,β-НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ ЦИКЛИЧЕСКИМИ КЕТОНАМИ

В одном из предыдущих наших сообщений [1] был описан синтез 3,8-диметил-1-винил-$\Delta^{1,5}$-тетрагидроиндена (I) и его диеновая конденсация с 1,3-диметил-Δ^{1}-циклопентен-5-оном (II), приведшая к получению тетрациклического кетона (III) со скелетом B-норкардостерана [2]:

CH ≡ CNa / жидк. NH_3; H_2, Pd; $KHSO_4$ → (I)

(I) + (II) $\xrightarrow{t^\circ}$ (III), (IV)

Как показано в нашей лаборатории на других примерах [3], при диеновых конденсациях α, β-непредельных циклических кетонов с бициклическими диенами типа 1-винил-Δ^{1}-окталина или 1-винил-Δ^{1}-гидриндена, всегда образуется смесь изомерных стероидных кетонов, имеющих так называемую «перевернутую» структуру [с перевернутым кольцом D, формула (III)] и отличающихся между собой или пространственным строением или положением двойной связи, возникшей при диеновой конденсации. Стероидных кетонов с нормальным расположением кольца D [формула (IV)] при этих конденсациях, повидимому, не образуется.

В настоящей работе мы исследовали диеновые конденсации 3,8-диметил-1-винил-$\Delta^{1,5}$-тетрагидроиндена (I) с Δ^{1}-циклопентеноном (V), 1-метил-Δ^{1}-циклопентеноном (VI), Δ^{1}-циклогексеноном (VII), 1-метил-Δ^{1}-циклогек-

сеноном (XIV) а также с цитраконовым ангидридом (XVII) и *p*-бензохиноном (XX). Указанные конденсации осуществлялись нагреванием при температуре 130—170° диена (I) с избытком соответствующего кетона в запаянной стеклянной ампуле, заполненной двуокисью углерода или в присутствии 1% диметиланилина.

В результате конденсации диена (I) с циклопентеноном (V), 1-метил-Δ^1-циклопентеноном (VI) и циклогексеноном (VII) получена с выходом 30—40% смесь изомеров 7,10-диметил-$\Delta^{2,9}$-В-норкардостерадиен-15-она (VIII), 7,10,14-триметил-$\Delta^{2,9}$-В-норкардостерадиен-15-она (X) и 71,0-диметил-$\Delta^{2,9}$-β-норкардохризадиен-15-она (XII) в виде вязкого масла, не кристаллизующегося даже при сильном охлаждении (—35°, 2 часа):

При гидрировании $\Delta^{2,9}$-диеновых стероидных кетонов (VIII), (X) и (XII) в присутствии платинового катализатора поглощается только одна молекула водорода и образуются отвечающие им Δ^9-стероидные кетоны (IX), (XI) и (XIII), также представляющие собой вязкое, некристаллизующееся масло. Как было показано на других примерах [3], при гидрировании $\Delta^{2,9}$-стероидных кетонов восстанавливается только одна двойная связь, находящаяся в положении 2 (кольцо А), а двойная связь в положении 9 при этом не затрагивается; эта связь гидрируется обычно чрезвычайно трудно (при высоких температуре и давлении).

При конденсации диена (I) с 1-метил-Δ^1-циклогексеноном (XIV) также получено вязкое масло, которое при длительном стоянии частично закристаллизовалось. Как жидкое, так и кристаллическое вещество по составу отвечали ожидаемому продукту этой диеновой конденсации, т. е. 7, 10, 14-триметил-$\Delta^{2,9}$-В-норкардохризадиен-15-ону (XV). При гидрировании этого кетона в присутствии платинового катализатора погло-

щается одна молекула водорода и образуется 7, 10, 14-триметил-Δ^9-В-норкардохризанен-15-он (XVI):

(I) + XIV → 170°, 10 час. → (XV) → H_2, Pt → (XVI)

Конденсация диена (I) с цитраконовым ангидридом (XVII) проводилась при комнатной температуре в растворе бензола или при кипячении с ледяной уксусной кислотой. При этой конденсации было получено очень вязкое не кристаллизующееся при охлаждении (—35°) масло, которое по аналогии с другими подобными реакциями конденсации, изученными в нашей лаборатории, должно представлять собой смесь двух изомерных ангидридов (XVIII) и (XIX):

(I) + (XVII) → комн. $t°$ → (XVIII) + (XIX)

В результате омыления этого продукта конденсации щелочью, а также водной уксусной кислотой, была получена в виде некристаллизующегося масла смесь соответствующих кислот.

Конденсация диена (I) с *p*-бензохиноном (XX) осуществлялась нагреванием смеси компонентов при 60° в растворе диоксана в запаянной стеклянной ампуле. Продукт конденсации представлял собой слабо желтые кристаллы с т. пл. 166°, являющиеся 7, 10-диметил-$\Delta^{2,9,16}$-В-норкардохризатриен-15, 17а-дионом (XXI). При гидрировании этого дикетона в присутствии платинового катализатора поглотились три молекулы водорода и образовался соответствующий тетрациклический дикетон (XXII), представляющий собой бесцветные кристалы с т. пл 141°:

(I) + XX → 20°, 5 суток; 60°, 3 часа → (XXI) → $+3H_2$, Pt → (XXII)

В заключение следует отметить, что все описанные в этой статье тетрациклические кетоны не дают с семикарбазидом соответствующих кристаллических производных, а с 2,4-динитрофенилгидразином все они, за исключением дикетона (XXI), дающего нормальный продукт присоединения, образуют продукты с растянутой температурой плавления, дающие при анализе завышенный процент азота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3,8-Диметил-1-этинил-Δ^5-тетрагидроиндан-1-ол

Раствор 9,2 г металлического натрия в 350 мл жидкого аммиака помещался в трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и термометром, и через него при энергичном перемешивании и охлаждении сухим льдом (—70°) пропускался ток сухого ацетилена в течение 3 час. со скоростью 20 л/час. Затем к ацетилениду натрия при непрерывном перемешивании и пропускании ацетилена (со скоростью 10 л/час) был добавлен раствор 33 г 3,8-диметилтетрагидроиндан-1-она (т. кип. 92—92,5° при 7 мм; n_D^{22} 1,4912) [1] в 75 мл абсолютного эфира. Раствор кетона добавлялся при —70° в течение получаса, после чего продолжалось перемешивание в токе ацетилена в течение часа. Реакционная смесь оставлена на ночь в бане с сухим льдом. На следующий день аммиак был почти нацело удален и в колбу добавлено 100 мл эфира, 35 г хлористого аммония и 150 мл воды (из капельной воронки). Эфирный слой отделен, водный слой тщательно экстрагирован эфиром, продукт промыт водой, высушен сульфатом натрия и разогнан. Получено 33,4 г (87,4% от теоретич.) 3,8-диметил-1-этинил-Δ^5-тетрагидроиндан-1-ола с т. кип. 88—90° при 3 мм; n_D^{21} 1,5070 [1].

Частичным гидрированием этого ацетиленового спирта с Pd-катализатором (1 мол. водорода) был получен описанный ранее [1] 3,8-диметил-1-винил-Δ^5-тетрагидроиндан-1-ол.

3,8-Диметил-1-винил-$\Delta^{1,5}$-тетрагидроинден (I)

Смесь 3 г 3,8-диметил-1-винил-Δ^5-тетрагидроиндан-1-ола (т. кип. 88—90° при 3,5 мм; n_D^{20} 1,5045) и 1,5 г свежепрокаленного, растертого в мелкий порошок бисульфата калия нагревалась в течение 10 мин. при 120° в вакууме (95 мм). По охлаждении смесь тщательно экстрагировалась эфиром, бисульфат отфильтровывался, эфирный раствор промывался водой, высушивался хлористым кальцием и разгонялся. Получено 2,2 г 3,8-диметил-1-винил-$\Delta^{1,5}$-тетрагидроиндена (I) с т. кип. 60—62° при 1,5 мм; n_D^{23} 1,5070 [1].

Конденсация 3,8-диметил-1-винил-$\Delta^{1,5}$-тетрагидроиндена с Δ^1-циклопентеноном

Смесь 5 г диена (I) и 10 г циклопентенона (V) (т. кип. 43—45° при 17 мм; n_D^{20} 1,4605) [4] нагревалась в запаянной стеклянной ампуле, заполненной двуокисью углерода, при 130° в течение 18 час. По окончании нагревания смесь была разогнана в вакууме. Получено 3 г смеси изомерных тетрациклических кетонов (VIII) в виде вязкого желтого масла, не кристаллизующегося при охлаждении до —35°; т. кип. 132—134° (0,034 мм); n_D^{20} 1,5400; d_4^{20} 1,048; вычислено *MR* 75,60; найдено *MR* 76,67.

Найдено %: C 84,30; 84,47; H 9,31 9,37
$C_{18}H_{24}O$. Вичислено %: C 84,31; H 9,45

Гидрирование тетрациклических кетонов (VIII)

2 г описанной выше смеси изомерных тетрациклических кетонов (VIII) в 20 мл диоксана гидрировались в присутствии платинового катализатора. Теоретически для насыщения двух двойных связей требовалось 345 мл водорода; поглотилось за 4 часа гидрирования 210 мл

водорода. Продукт гидрирования был разогнан в вакууме и при этом получено 1,5 г смеси изомеров 7,10-диметил-Δ^9-В-норкардостерен-15-она (IX) в виде бесцветного вязкого масла с т. кип. 123—126° (0,03 мм); n_D^{20} 1,5288; d_4^{20} 1,043; вычислено *MR* 76,07; найдено *MR* 76,33.

Найдено %: C 83,08; 83,14; H 10,45; 10,40
$C_{18}H_{26}O$. Вычислено %: C 83,45; H 10,15

Конденсация 3,8-диметил-1-винил-$\Delta^{1,5}$-тетрагидроиндена с 1-метил-Δ^1-циклопентеноном

Смесь 4 г диена (I) и 4,8 г 1-метилциклопентенона (VI) (т. кип. 53—55° при 15 мм; n_D^{20} 1,4756) [4] нагревалась в запаянной стеклянной ампуле, заполненной двуокисью углерода, при 170° в течение 10 час. По окончании нагревания смесь была разогнана в вакууме. Получено 1,5 г смеси изомерных тетрациклических кетонов (X) в виде вязкого желтого масла, не кристаллизующегося при охлаждении (—35°), с т. кип. 133—138° (0,03 мм); n_D^{20} 1,5380; d_4^{20} 1,037; вычислено *MR* 80,29; найдено *MR* 81,40.

Найдено %: C 85,85; 85,75; H 10,01; 9,95
$C_{19}H_{26}O$. Вычислено %: C 84,40; H 9,70

Гидрирование тетрациклических кетонов (X)

1,3 г описанной выше смеси изомерных тетрациклических кетонов (X) в 15 мл диоксана гидрировались в присутствии платинового катализатора. Теоретически для насыщения двух двойных связей требовалось 225 мл водорода; поглотилось за 20 мин. гидрирования 170 мл водорода. Продукт гидрирования был разогнан в вакууме и при этом получен 1 г смеси изомеров 7,10,14-триметил-Δ^9-В-норкардостерен-15-она (XI) в виде бесцветного очень вязкого масла с т. кип. 140—142° (0,04 мм); n_D^{20} 1,5280; d_4^{20} 1,019; вычислено *MR* 80,70; найдено *MR* 82,25.

Найдено %: C 84,49; 84,52; H 10,80; 10,68
$C_{19}H_{28}O$. Вычислено %: C 83,76; H 10,40

Конденсация 3,8-диметил-1-винил-$\Delta^{1,5}$-тетрагидроиндена с Δ^1-циклогексеноном

Смесь 5 г диена (I) и 50 г циклогексенона (VII) (т. кип. 67° при 19 мм; n_D^{20} 1,4850) [4] нагревалась в запаянной стеклянной ампуле, заполненной двуокисью углерода, при 170° в течение 10 час. По окончании нагревания смесь была разогнана в вакууме, получено 3 г изомерных тетрациклических кетонов (XII) в виде вязкого желтого масла, не кристаллизующегося при охлаждении до —35°, т. кип. 150,5—151° (при 0,07 мм); n_D^{20} 1,5375; d_4^{20} 1,0533; вычислено *MR* 80,22; найдено *MR* 80,12.

Найдено %: C 84,10; 83,96; H 9,96; 10,13
$C_{19}H_{26}O$. Вычислено %: C 84,40; H 9,70

Гидрирование тетрациклических кетонов (XII)

1,5 г описанной выше смеси изомерных тетрациклических кетонов (XII) в 15 мл диоксана гидрировались в присутствии платинового катализатора. Теоретически для насыщения двух двойных связей требовалось 248 мл водорода; поглотилось за 1 час гидрирования 200 мл водорода. Продукт гидрирования был разогнан в вакууме и при этом получено

1,2 г смеси изомеров 7,10-диметил-Δ^9-В-норкардохризанен-15-она (XIII) в виде бесцветного вязкого масла с т. кип. 132 — 134,5° (0,035 мм); n_D^{20} 1,5215; d_4^{20} 1,0433; вычислено *MR* 80,70; найдено *MR* 79,51.

Найдено %: С 83,13; 82,92; Н 10,75; 10,56
$C_{19}H_{28}O$. Вычислено %: С 83,76; Н 10,40

Конденсация 3,8-диметил-1-винил-$\Delta^{1,5}$-тетрагидроиндена с 1-метил-Δ^1-циклогексеноном

Смесь 4 г диена (I) и 45 г 1-метил-Δ^1-циклогексенона (XIV) (т. кип. 64 — 64,5° при 15 мм; n_D^{20} 1,4802) [4] нагревалась в запаянной стеклянной ампуле в присутствии 0,5 г диметиланилина при 170° в течение 10 час. По окончании нагревания смесь была разогнана в вакууме; получено 2,5 г смеси изомерных тетрациклических кетонов (XV) в виде вязкого желтого масла с т. кип. 147 — 150° (0,032 мм); n_D^{20} 1,5415; d_4^{20} 1,056; вычислено *MR* 84,84, найдено *MR* 84,60.

Найдено %: С 85,05; 85,06; Н 10,03; 9,89
$C_{20}H_{28}O$. Вычислено %: С 84,45; Н 9,92

При длительном стоянии полученное масло частично закристаллизовалось; выделено 0,25 г бесцветных кристаллов с т. пл. 139 — 142° (из эфира).

Найдено %: С 84,46; 84,21; Н 9,93; 9,84
$C_{20}H_{28}O$. Вычислено %: С 84,45; Н 9,92

Гидрирование тетрациклических кетонов (XV)

1,3 г описанной выше смеси изомерных тетрациклических кетонов (XV) в 10 мл диоксана гидрировались в присутствии платинового катализатора. Теоретически для насыщения двух двойных связей требовалось 205 мл водорода; поглотилось за 15 час. гидрирования 107 мл водорода. Продукт гидрирования был разогнан в вакууме и при этом получено 1,2 г смеси изомеров 7,10,14-триметил-Δ^9-В-норкардохризанен-15-она (XVI) в виде бесцветного вязкого масла с т. кип. 148—150° (0,07 мм); n_D^{20} 1,5288; d_4^{20} 1,033; вычислено *MR* 85,23; найдено *MR* 85,43.

Найдено %: С 83,72; 83,88; Н 10,70; 10,62
$C_{20}H_{30}O$. Вычислено %: С 83,86; Н 10,50

Конденсация 3,8-диметил-1-винил-$\Delta^{1,5}$-тетрагидроиндена с цитраконовым ангидридом

Смесь 5,1 г диена (I), 3,8 г цитраконового ангидрида (XVII) (n_D^{20} 1,4712) и 1 мл сухого бензола была оставлена на 5 суток при комнатной температуре. Остаток после удаления бензола разогнан в вакууме. Было получено 3,5 г смеси изомерных ангидридов (XVIII) и (XIX) в виде очень вязкого желтого масла, которое не закристаллизовывалось при охлаждении до — 35° и растирании с различными органическими растворителями; т. кип. 144 — 145° (0,012 мм); n_D^{20} 1,5310; d_4^{20} 1,137; вычислено *MR* 77,25; найдено *MR* 77,88.

Найдено %: С 75,87; 75,66; Н 7,80; 7,86
$C_{18}H_{22}O_3$. Вычислено %: С 75,50; Н 7,75

Омыление этого продукта спиртовой щелочью и 50%-ной уксусной кислотой приводило к получению некристаллизующейся смеси кислот.

Конденсация 3,8-диметил-1-винил-$\Delta^{1,5}$-тетрагидроиндена с *p*-бензохиноном

Раствор 2 г диена (I) и 1 г *p*-бензохинона (т. пл. 116°) в 20 мл диоксана был выдержан в запаянной стеклянной ампуле, наполненной двуокисью углерода, в течение суток при комнатной температуре и затем нагрет в течение 3 час. при 60°. Остаток после отгонки диоксана в небольшом вакууме (100—110 мм) частично закристаллизовался. Было отфильтровано 1,8 г желтоватых кристаллов тетрациклического дикетона (XXI) с т. пл. 155—159°, которые после двукратной перекристаллизации из метанола плавились при 166—166,5°.

Найдено %: С 80,93; 80,69; Н 8,30; 8,02
$C_{19}H_{22}O_2$. Вычислено %: С 80,79; Н 7,86

2,4-Динитрофенилгидразон плавился при 213—215°

Найдено %: N 11,64; 12,26
$C_{25}H_{26}O_5N_4$. Вычислено %: N 12,12

Гидрирование аддукта. 0,75 г кристаллов с т. пл. 166—166,5° в 10 мл диоксана гидрировались над платиновым катализатором. Теоретически для насыщения трех двойных связей требовалось поглощение 180 мл водорода; поглотилось 190 мл водорода (за 15 мин.). Диоксан был отогнан в вакууме (110 мм), остаток закристаллизовался. Отфильтровано 0,7 г кристаллов 7,10-диметил-В-норкардохризан-15,17а-диона (XXII) с т. пл. 132—135,5°, которые после двукратной перекристаллизации из эфира плавились при 140,5—141°:

Найдено %: С 78,92; 78,95; Н 9,49; 9,61
$C_{19}H_{28}O_2$. Вычислено %: С 79,11; Н 9,80

ВЫВОДЫ

1. Осуществлена диеновая конденсация 3,8-диметил-1-винил-$\Delta^{1,5}$-тетрагидроиндена (I) с Δ^1-циклопентеноном (V), 1-метил-Δ^1-циклопентеноном (VI), Δ^1-циклогексеноном (VII), 1-метил-Δ^1-циклогексеноном (XIV), *p*-бензохиноном и цитраконовым ангидридом.

2. Указанным путем с выходом 30—40% получены соответствующие тетрациклические стероидные кетоны (VIII), (X), (XII), (XV), (XXI) со скелетами В-норкардостерана и В-норкардохризана.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
7.X.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и Л. И. Шмонина, ЖОХ **20**, 876 (1950).
2. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН **1953**, № 4, 726.
3. И. Н. Назаров и сотр., Изв. АН СССР, ОХН **1953**, № 5, 901, 920, 929.
4. И. Н. Назаров и сотр., Изв. АН СССР, ОХН **1953**, № 5, 889.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 1

И. Н. НАЗАРОВ и В. Ф. КУЧЕРОВ

СИНТЕЗ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, РОДСТВЕННЫХ СТЕРОИДАМ

СООБЩЕНИЕ XXII. ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СТЕРЕОХИМИИ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. II. ПОЛУЭФИРЫ ЦИС- и ТРАНС-1-МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАН-(и Δ^4-ЦИКЛОГЕКСЕН)-1,2-ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ*

Для синтеза полициклических соединений, родственных стероидам, из циклических орто-дикарбоновых кислот, путем наращивания углеродной цепи и последующей циклизации, необходимо иметь соответствующие полуэфиры типа (I) и (II).

CH_3, —COOH, —COOH → (I): CH_3, —$COOCH_3$, —COOH → CH_3, —COOH, —$(CH_2)_2 \cdot COOH$ → CH_3, —CO

→ (II): CH_3, —COOH, —$COOCH_3$ → CH_3, —$(CH_2)_2 \cdot COOH$, —COOH → CH_3, CO

Разработав доступный метод синтеза ангидридов и диэфиров цис- и транс-1-метилциклогексан-(и Δ^4 -циклогексен)-1,2-дикарбоновых кислот [1], мы подробно изучили на этих модельных примерах различные методы получения полуэфиров типа (I) и (II). Полуэфиры типа (I), применимые для синтеза стероидных соединений, могут быть получены либо путем частичного омыления диэфиров (III) одним эквивалентом щелочи в водном метаноле [2], либо при действии алкоголята натрия на спиртовый раствор ангидрида (IV) [3, 4]

$$\underset{(III)}{CH_3,\ -COOCH_3,\ -COOCH_3} \xrightarrow[CH_3OH+H_2O]{KOH} \underset{(I)}{CH_3,\ -COOCH_3,\ -COOH} \xleftarrow{CH_3ONa} \underset{(IV)}{CH_3,\ -CO-O-CO-}$$

Эти методы обычно дают возможность получать полуэфиры, у которых этерифицированной является карбоксильная группа, стоящая при третичном углеродном атоме.

С другой стороны, при действии спиртов на ангидриды (IV) [5] или при частичной этерификации соответствующих дикарбоновых кислот (V) преимущественно получаются полуэфиры типа (II) со свободной карбоксильной группой у третичного углеродного атома

* Статья печатается свыше установленного объема по решению редколлегии.

(V) CH_3, —COOH, —COOH $\xrightarrow[H_2SO_4]{CH_3OH}$ (II) CH_3, —COOH, —$COOCH_3$ $\xleftarrow{CH_3OH}$ (IV) CH_3, —CO, —CO >O

Все эти методы нами были подробно изучены на простейших модельных примерах цис- и транс-1-метилциклогексан- (и Δ^4-циклогексен)-1,2-дикарбоновых кислот и при этом получены следующие результаты.

При кипячении ангидрида цис-1-метил-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (VI) с абсолютным метиловым спиртом получается смесь изомерных полуэфиров цис-ряда (VII) и (IX) с преобладанием первого. Обработкой этой смеси петролейным эфиром и вымораживанием удается выделить с выходом до 45% чистый кристаллической вторичный цис-полуэфир (VII) с т. пл. 120—121°. Этот же полуэфир с удовлетворительным выходом получается также при частичной этерификации цис-1-метил-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (VIII).

Изомерный жидкий третичный цис-полуэфир (IX) получается в качестве главного продукта реакции при нагреваии цис-ангидрида (VI) с метилатом натрия в метаноле, а также при частичном омылении диэфира (X) при помощи едкого кали в водном метаноле. Выделить в совершенно чистом виде этот жидкий цис-полуэфир (IX) не представляется возможным, так как при перегонке в вакууме он отщепляет метанол, превращаясь в исходный ангидрид (VI).

Кристаллический цис-полуэфир (VII) при гидрировании над Pd-катализатором дает кристаллический предельный цис-полуэфир (XI) с т. пл. 69—70°, образующийся также при действии абсолютного метанола на предельный цис-ангидрид (XII). При действии метилата натрия на цис-ангидрид (XII) главным продуктом реакции является изомерный третичный цис-полуэфир (XIII) с т. пл. 59—60°, получаемый также при гидрировании жидкого полуэфира (IX) над Pd-катализатором.

(X) CH_3, —$COOCH_3$, —$COOCH_3$ $\xrightarrow{KOH,\ CH_3OH + H_2O}$ (IX) жидкий

(VI) CH_3, —CO, —CO >O $\xrightarrow{CH_3ONa}$ (IX); (VI) $\xrightarrow{CH_3OH}$ (IX); (VI) $\xrightarrow{CH_3OH}$ (VII); (VI) $\xrightarrow{H_2(Pd)}$ (XII)

(VIII) CH_3, —COOH, —COOH $\xrightarrow{CH_3OH,\ H_2SO_4}$ (VII) CH_3, —COOH, —$COOCH_3$, т. пл. 120°

(IX) CH_3, —$COOCH_3$, —COOH $\xrightarrow{H_2(Pd)}$ (XIII) CH_3, —$COOCH_3$, —COOH, т. пл. 59-60°

(VII) $\xrightarrow{H_2(Pd)}$ (XI) CH_3, —COOH, —$COOCH_3$, т. пл. 69-70°

(XIII) $\leftarrow$ (XII) CH_3, —CO, —CO >O $\rightarrow$ (XI)

Для доказательства строения полученных цис-полуэфиров они были превращены в соответствующие производные уксусной кислоты путем наращивания углеродной цепочки по методу Арндта-Эйстерта. Полуэфир (VII) при действии оксалилхлорида с количественным выходом дает хлорангидрид (XIV), который после обработки избытком диазометана, превращения в диэфир и омыления дает цис-кислоту (XV). Эта реакция в результате пространственных затруднений протекает не гладко и кислота (XV) получается с малым выходом (~ 20%). После гидрирования кислоты (XV) над Pd-катализатором получена известная цис-1-метил-2-карбоксициклогексан-1-уксусная кислота (XVI) с т. пл. 174—175° [6]. Эта же кислота получается с небольшим выходом (~ 15%) по реакции Арндта-Эйстерта также из предельного полуэфира (XI) через хлорангидрид (XVII):

CH_3 — COOH — $COOCH_3$ (VII) т. пл. 120° $\xrightarrow{H_2(Pd)}$ CH_3 — COOH — $COOCH_3$ (XI) т. пл. 69—70°

$\downarrow (COCl)_2$ $\qquad\qquad$ $\downarrow (COCl)_2$

CH_3 — COCl — $COOCH_3$ (XIV) $\qquad$ CH_3 — COCl — $COOCH_3$ (XVII)

$\downarrow CH_2N_2$, 20% $\qquad\qquad$ $\downarrow CH_2N_2$, 15%

CH_3 — $CH_2 \cdot COOH$ — COOH (XV) т. пл. 141—143° $\xrightarrow{H_2(Pd)}$ CH_3 — CH_3COOH — COOH (XVI) т. пл. 174—175°

Весьма интересно протекает реакция Арндта-Эйстерта с третичными цис-полуэфирами (IX) и (XIII). Оказалось, что хлорангидрид (XVIII), полученный из жидкого цис-полуэфира (IX), после превращения его в диазокетон, перегруппировки диазокетона в диэфир и омыления диэфира 20%-ной калиевой щелочью, с выходом до 60% дает кристаллическую цис-кислоту (XIX) с т. пл. 156—164°, содержащую значительную примесь транс-изомера (XXXVIII). Дробная кристаллизация этой смеси не привела к выделению индивидуальных веществ. Однако после гидрирования с Pd-катализатором путем дробной кристаллизации из ацетона и водного ацетона были выделены в чистом виде как цис-кислота (XX) с т. пл. 164—165°, так и ее транс-изомер (XXXIX) с т. пл. 176—177°, полученный из чистого транс-полуэфира (XXIX) по реакции Арндта-Эйстерта (см. ниже). Обе эти кислоты описаны ранее в литературе [2,7]. Этот неожиданный факт пространственной изомеризации при реакции Арндта-Эйстерта был подтвержден нами на примере чистого предельного кристаллического цис-полуэфира (XIII).

Полученный из цис-полуэфира цис-хлорангидрид (XXI) после проведения реакции Арндта-Эйстерта дал кристаллическую смесь приблизительно в равных соотношениях цис-кислоты (XX) с т. пл. 164—165° и трнс-кислоты (XXXIX) с т. пл. 176—177°, выделенных в чистом виде дробной кристаллизацией:

CH_3 — $COOCH_3$ — COOH (IX) $\xrightarrow{H_2(Pt)}$ CH_3 — $COOCH_3$ — COOH (XIII)

$\downarrow (COCl)_2$ $\qquad\qquad$ $\downarrow (COCl)_2$

CH_3 — $COOCH_3$ — COCl (XVIII) $\qquad\qquad$ CH_3 — $COOCH_3$ — COCl (XXI)

$\downarrow CH_2N_2$, 60 % $\qquad\qquad$ $\downarrow CH_2N_2$

CH_3 — COOH — $CH_2 \cdot COOH$ (XIX) т. пл. 156—164° $\xrightarrow{H_2(Pd)}$ CH_3 — COOH — $CH_2 \cdot COOH$ (XX) т. пл. 164—165° + CH_3 ··· COOH — $CH_2 \cdot COOH$, H (XXXIX) т. пл. 176—177°

Исходный хлорангидрид (XXI), несомненно, относится к цис-ряду, что было доказано количественным омылением его в чистую цис-1-метилциклогексан-1,2-дикарбоновую кислоту.

Описанная выше пространственная изомеризация происходит, следовательно, в процессе реакции Арндта-Эйстерта вероятнее всего на стадии разложения диазокетона, протекающей, как известно, по радикальному механизму:

CH_3 — $COOCH_3$ — COCl $\longrightarrow$ CH_3 — $COOCH_3$ — $COCHN_2$ $\longrightarrow$ CH_3 — $COOCH_3$ — COCH< $\longrightarrow$

$\longrightarrow$ CH_3 ··· $COOCH_3$ — $CH_2 \cdot COOCH_3$, H $\longrightarrow$ CH_3 ··· COOH — $CH_2 \cdot COOH$, H

Пространственная изомеризация при реакции Арндта-Эйстерта, отмеченная нами впервые, может быть связана с пространственными затруднениями, существующими для цис-орто-заместителей, обладающих сравнительно большим объемом. Наличие подобных затруднений нами было установлено при изучении анилидов. Оказалось, что изомерные цис-хлорангидриды (XVII) и (XXI) при действии на их эфирные растворы избытком анилина при 15—20° количественно дают один и тот же кристаллический имид (XXII) с т. пл. 110°. Этот же продукт получается непосредственно из полуэфиров (XI) и (XIII) обычным путем при действии пятихлористого фосфора и анилина [6]. При реакции анилина с хлорангидридами (XVII) и (XXI) даже в очень мягких условиях (при 0°) не удается выделить соответствующих анилидов, которые, повидимому, неспособны

к существованию и вследствие пространственного сближения цис-орто-карбометоксильной и анилидной групп самопроизвольно и полностью превращаются в имид (XXII):

(XVII)

(XI)

(XXII) т. пл. 110°

(XXI)

(XIII)

Эти превращения были нами исследованы и на примере цис-полуэфиров (VII) и (IX), содержащих двойную связь в циклогексановом кольце.

(IX) жидкий

(VII) т. пл. 120°

(XXIII) т. пл. 104°

(XVIII)

(XVI)

(XXV) т. пл. 104-105°

(XXIV) т. пл. 92-94°

Как сами полуэфиры (VII) и (IX), так и их хлорангидриды (XVI) и (XVIII) дают с анилином при температуре 20—30° один и тот же кристаллический имид (XXIII) с т. пл. 103—104°. Однако при реакции хлорангидридов (XVI) и (XVIII) с анилином в эфирном растворе при 0° были выделены и соответствующие кристаллические анилиды (XXIV) и (XXV). При на-

гревании в эфирном растворе с небольшим количеством хлорокиси фос-фора эти анилиды количественно превращаются в описанный выше кри-сталлический имид (XXIII). Этот факт, указывающий на чрезвычайную неустойчивость цис-анилидов (XXIV) и (XXV), может быть объяснен только пространственным сближением карбометоксильной и анилидной групп, находящихся в цис-орто-положении. Особенно наглядно это видно при рассмотрении моделей и подтверждается описанным в литературе фактом легкого образования цис-гексагидрофталимида при нагревании моноамида цис-гексагидрофталевой кислоты [8].

Совершенно другие закономерности наблюдаются для полуэфиров транс-ряда, получение и свойства которых нами были также подробно изучены. При взаимодействии транс-ангидрида (XXVI) с раствором ме-тилата натрия в метаноле или при частичном омылении транс-диметило-вого эфира (XXVII) получается с выходом в 60—70% кристаллический транс-полуэфир (XXVIII) с т. пл. 74—75°, при гидрировании которого над Pd-катализатором получен известный предельный транс-полу-эфир (XXIX) [2]. Последний теми же методами и с хорошим выходом может быть получен из предельного транс-ангидрида (XXX) или при частичном омылении соответствующего транс-диэфира (XXXI). Транс-полуэфиры (XXVIII) и (XXIX) при обработке пятихлористым фосфором и анилином дают кристаллические транс-анилиды (XXXII) и (XXXIII), которые являются достаточно устойчивыми и не превращаются подобно цис-анилидам в соответствующие имиды.

При кипячении транс-ангидрида (XXVI) с абсолютным метанолом получается смесь транс-полуэфиров (XXVIII) и (XXXIV) с преобладанием последнего. Благодаря близкой растворимости и низким температурам

плавления эта смесь полуэфиров очень трудно разделяется и полуэфир (XXXIV), оказавшийся мало доступным, подробно не изучался. Транс-полуэфир (XXXIV) дает нормальный транс-анилид (XXXV), а после гидрирования — новый транс-анилид (XXXVI), которые также являются вполне устойчивыми и не превращаются в имиды.

Для окончательного подтверждения структуры транс-полуэфиров (XXVIII) и (XXIX) они были превращены по реакции Арндта-Эйстерта в соответствующие производные уксусной кислоты:

CH_3 ···$COOCH_3$, — COOH, H $\xrightarrow{H_2(Pd)}$ CH_3 ···$COOCH_3$, — COOH, H

(XXVIII) (XXIX)

$\downarrow (COCl)_2$ $\downarrow (COCl)_2$

CH_3 ···$COOCH_3$, — COCl, H CH_3 ···$COOCH_3$, — COCl, H

(XXXVII) (XL)

$\downarrow CH_2N_2$ 85% $\downarrow CH_2N_2$ 60%

CH_3 ···COOH, — CH_2COOH, H $\xrightarrow{H_2(Pd)}$ CH_3 ···COOH, — $CH_2 \cdot COOH$, H

(XXXVIII) т. пл. 205—206° (XXXIX) т. пл. 176—177°

Хлорангидрид (XXXVII) после обработки диазометаном, превращения в диэфир и омыления дает с выходом 85% кристаллическую транс-кислоту (XXXVIII), которая после гидрирования над Pd-катализатором дает известную транс-2-метил-2-карбоксициклогексан-1-уксусную кислоту (XXXIX) [2]. Эта же транс-кислота (XXXIX) с выходом 60% была получена по методу Арндта-Эйстерта из чистого транс-хлорангидрида (XL). При обработке транс-хлорангидридов (XXXVII) и (XL) избытком анилина в эфирном растворе с количественным выходом получаются соответствующие транс-анилиды (XXXII) и (XXXIII), являющиеся вполне устойчивыми, что объясняется их пространственной конфигурацией.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цис-1-метил-2-карбометокси-Δ^4-циклогексен-1-карбоновая кислота (VII).

а) Раствор 25 г цис-ангидрида (VI) [т. кип. 113—115° (4 мм); n_D^{20} 1,4890) [1] в 75 мл абсолютного метанола кипятили с обратным холодильником в течение 6 час. После отгонки метанола в вакууме осталась густая жидкость, которая при обработке петролейным эфиром частично закристал-

лизовывалась; кристаллический продукт отфильтровали и промыли петролейным эфиром. Получили 12,2 г вещества с т. пл. 115—118°. Из жидкого остатка после растворения в петролейном эфире с небольшим количеством серного эфира и вымораживания выделили еще 1,3 г кристаллического вещества с т. пл. 113—115°. Общий выход 46,5%. После кристаллизации из смеси бензола с петролейным эфиром (1 : 5) получили цис-1-метил-2-карбометокси-Δ^4-циклогексен-1-карбоновую кислоту (VII) с т. пл. 120—121°.

Найдено %: C 60,77; 60,89; H 7,04; 6,98
$C_{10}H_{14}O_4$. Вычислено %: C 60,65; H 7,12

Жидкий продукт реакции (16,1 г) при стоянии и обработке растворителями больше не кристаллизовался и имел n_D^{20} 1,4875; при попытках перегонки его в вакууме он почти нацело превращался в исходный цис-ангидрид (VI), а при омылении спиртовой щелочью количественно давал цис-1 метил-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновую кислоту (VIII).

б) 4 г цис-кислоты (VIII) с т. пл. 167—168° растворяли в 100 мл абсолютного метанола, прибавляли 2,6 мл концентрированной серной кислоты и раствор кипятили на водяной бане в течение 2 час. Метанол отгоняли в вакууме до объема 25 мл, прибавляли 30 мл воды, продукт реакции экстрагировали эфиром и эфирный раствор промывали водой. После отгонки эфира остававшийся жидкий продукт этерификации частично закристаллизовывался при обработке петролейным эфиром. Кристаллический продукт отфильтровали и промыли петролейным эфиром. Получили 2,4 г вещества с т. пл. 105—110°, которое после кристаллизации из смеси петролейного эфира с бензолом (5 : 1) плавилось при 119—120° и не дало депрессии с описанным выше цис-полуэфиром (VII), полученным из цис-ангидрида (VI) при действии метанола. Из жидкого остатка путем перегонки в вакууме выделили 1,2 г диметилового эфира цис-1-метил-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты с т. кип. 104—106° (4 мм); n_D^{20} 1,4725

Цис-1-метил-1-карбометокси-Δ^4-циклогексен-2-карбоновая кислота (IX)
а) 5 г цис-ангидрида (XI) прибавляли к раствору 1,35 г натрия в 40 мл абсолютного метанола и кипятили 1 час. После отгонки метанола в вакууме твердый остаток солей растворяли в 20 мл воды, фильтровали с углем и подкисляли соляной кислотой до кислой реакции на конго. Продукт реакции проэкстрагировали эфиром, эфирный раствор промыли водой и высушили сульфатом натрия. После отгонки эфира получили 5,2 г цис-1-метил-1-карбометокси-Δ^4-циклогексен-2-карбоновой кислоты (IX) в виде густой светлой жидкости; n_D^{20} 1,4870.

Найдено %: C 61,00; 60,81; H 6,93; 6,93
$C_{10}H_{14}O_4$. Вычислено %: C 60,65; H 7,12

б) В раствор 0,55 г едкого кали в 10 мл воды и 30 мл метанола прибавляли 2 г диметилового эфира цис-1-метил-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (X) [т. кип. 98° (2 мм); n_D^{20} 1,4746] и смесь кипятили с обратным холодильником в течение 3 час. Метанол отгоняли в вакууме, экстрагировали эфиром, водный раствор фильтровали с углем и подкисляли соляной кислотой. Выделившееся масло после обработки петролейным эфиром и вымораживания дало 0,03 г кристаллического продукта, который оказался описанным выше цис-полуэфиром (VII) с т. пл. 120°. Жидкий продукт реакции после экстракции эфиром и отгонки эфира в вакууме дал 1,8 г цис-1-метил-1-карбометокси-Δ^4-циклогексен-2-карбоновой кислоты (IX) в виде густой светлой жидкости; n_D^{20} 1,4870.

Цис-1-метил-2-карбометоксициклогексан-1-карбоновая кислота (XI)
а) 5,5 г-цис-полуэфира (VII) в растворе 35 л сухого диоксана гидрировались над Pd-катализатором. Поглотился 1 моль водорода (625 мл при 760 мм и 0°). После отгонки растворителя в вакууме жидкий продукт гидрирования

полностью закристаллизовался при обработке петролейным эфиром; получилось 5,1 г кристаллического вещества с т. пл. 67—69°. После кристаллизации из петролейного эфира цис-1-метил-2-карбометоксициклогексан-1-карбоновая кислота (XI) имела постоянную т. пл. 69—70°.

Найдено %: C 60,22; 59,94; H 8,32: 8,11
$C_{10}H_{16}O_4$. Вычислено %: C 60,0; H 8,05

б) Раствор 3 г цис-ангидрида (XII) в 20 мл абсолютного метанола кипятили в течение 5 час. После отгонки метанола в вакууме жидкая смесь полуэфиров растворялась в петролейном эфире и оставлялась кристаллизоваться с затравкой чистого полуэфира (XI). Выделено 0,8 г кристаллического полуэфира (XI) с т. пл. 65—68°, который после кристаллизации из петролейного эфира имел т. пл. 69—70° и не дал депрессии температуры плавления с предыдущим образцом.

Цис-1-метил-1-карбометоксициклогексан-2-карбоновая кислота (XIII). а) В теплый раствор 1 г натрия в 25 мл абсолютного метанола прибавляли 3,5-цис-ангидрида (XII) и раствор кипятился на водяной бане в течение 3 час. Метанол отгоняли в ваккуме, остаток солей растворяли в 10 мл воды и подкисляли соляной кислотой. Выделившийся густой полукристаллический продукт проэкстрагировали эфиром, высушили сульфатом натрия и эфир отогнали. Остаток растворили в небольшом количестве петролейного эфира при нагревании и оставили кристаллизоваться при охлаждении. Получалось 2,35 г кристаллического продукта с т. пл. 57—58°. Из маточника после отгонки части растворителя и вымораживания выделили еще 0,55 г кристаллов с т. пл. 56—58°. Общий выход 69% от теоретического. После кристаллизации из петролейного эфира цис-1-метил-2-карбометоксициклогексан-2-карбоновая кислота (XIII) имела т. пл. 59—60°.

Найдено %: C 60,03; 60,06; H 8,12; 8,09
$C_{10}H_{16}O_4$. Вычислено %: C 60,0; H 8,05

б) 3 г жидкого полуэфира (IX) в растворе 20 мл сухого диоксана гидрировались над Pd-катализатором. Поглотилось 340 мл водорода (760 мм, 0°). После отгонки рестворителя в вакууме густой жидкий продукт гидрирования растворили в небольшом количестве петролейного эфира, из которого при охлаждении выделили 2,1 г кристаллического цис-полуэфира (XIII) с т. пл. 58—59°, идентичного с предыдущим образцом.

Получение хлорангидридов цис-полуэфиров

1. Хлорангидрид цис-1-метил-2-карбометокси-Δ^4-циклогексен-1-карбоновой кислоты (XIV). В раствор 10 г цис-полуэфира (VII) в 100 мл абсолютного бензола прибавили 10 мл оксалилхлорида и оставили на 1 час при комнатной температуре. После нагревания в течение 30 мин. при 40—45° бензол и избыток оксалилхлорида отогнали и жидкий продукт реакции перегнали в вакууме. Получили 10,6 г цис-хлорангидрида (XIV) с т. кип. 99—99,5° (1 мм); n_D^{22} 1,4905.

Найдено %: Cl 16,41; 16,43
$C_{10}H_{13}O_3Cl$. Вычислено %: Cl 16,35

2. Хлорангидрид цис-1-метил-2-карбометоксициклогексан-1-карбоновой кислоты (XVII). Аналогично предыдущему, из 5,7 г цис-полуэфира (XI) и 6 мл оксалилхлорида в 60 мл абсолютного бензола после перегонки получили 5,7 г хлорангидрида (XVII) в виде бесцветной жидкости с т кип. 110,5—111° (3,5 мм); n_D^{20} 1,4780

Найдено %: Cl 16,21; 16,18
$C_{10}H_{15}O_3Cl$. Вычислено %: Cl 16,17

3. Хлорангидрид цис-1-метил-1-карбометокси-Δ^4-циклогексен-2-карбоновой кислоты (XVIII). Из 13 жидкого цис-полуэфира (IX) обычным путем получили 13.3 г хлорангидрида (XVIII) с т. кип. 96—97° (1,5 мм); n_D^{22} 1,4865.

Найдено %: Cl 16,52; 16,65
$C_{10}H_{13}O_3Cl$. Вычислено %: Cl 16,35

4. Хлорангидрид цис-1-метил-1-карбометоксициклогексан-2-карбоновой кислоты (XXI). Из 3,8 г цис-полуэфира (XIII) и 5 мл оксалилхлорида по предыдущему получили 3,7 г чистого хлорангидрида (XXI) с т. кип. 112—112,5° (4 мм); n_D^{22} 1,4760.

Найдено %: Cl 16,19; 16,26
$C_{10}H_{15}O_3Cl$. Вычислено %: Cl 16,17

Цис-1-метил-2-карбокси-Δ^4-циклогексен-1-уксусная кислота (XV). Раствор 2 г цис-хлорангидрида (XIV) в 10 мл абсолютного эфира прибавляли медленно при охлаждении к сухому эфирному раствору диазометана (2,1 г диазометана) и оставляли при комнатной температуре на 24 часа. После отгонки эфира в вакууме жидкий остаток диазокетона растворяли при охлаждении в 45 мл абсолютного метанола, прибавляли 0,5 г свежеприготовленной окиси серебра и смесь кипятили с обратным холодильником в течение 6 час. Окись серебра отфильтровывали, промывали метанолом и метанол отгоняли в вакууме. Жидкий остаток для омыления кипятили с 7 мл 40%-ного едкого кали и 5 мл метанола в течение 4 час.; метанол отгоняли, водный щелочный раствор профильтровали с углем и подкислили соляной кислотой. Выделившийся жидкий продукт реакции проэкстрагировали эфиром, промыли водой, высушили и эфир отогнали. Остаток растворили в небольшем количестве ацетона и разбавили равным объемом петролейного эфира. При стоянии медленно выделился кристаллический продукт, который отфильтровывали и промывали смесью ацетона с петролейным эфиром (1 : 3). Получили 0,35 г цис-1-метил-2-карбокси-Δ^4-циклогексен-1-уксусной кислоты (XV) с т. пл. 136—140°. После кристаллизации из смеси ацетона с петролейным эфиром кислота имела т. пл. 141—143°.

Найдено %: C 60,94; 60,80; H 7,11; 7,28
$C_{10}H_{14}O_4$. Вычислено %: C 60,6; H 7,12

Цис-1-метил-2-карбоксициклогексан-1-уксусная кислота (XVI). а) Раствор 2,1 г цис-хлорангидрида (XVII) в 20 мл абсолютного эфира прибавляли медленно при охлаждении к сухому эфирному раствору 2,1 г диазометана и оставляли при комнатной температуре на 15 час. После отгонки эфира в вакууме густой остаток растворяли в 40 мл абсолютного метанола, прибавляли 0,5 г окиси серебра в кипятили в течение 8 час. Смесь фильтровали, метанол отгоняли в вакууме и остаток кипятили с 10 мл 40%-ного раствора едкого кали и 7 мл метанола. Темный раствор профильтровали с углем, метанол отогнали в вакууме и остаток подкислили соляной кислотой. Выделившееся масло проэкстрагировали эфиром, промыли водой и эфир отогнали. Остаток растворили в небольшом количестве ацетона и прибавили равный объем петролейного эфира. При стоянии выделился кристаллический продукт (0,28 г), который, после кристаллизации из смеси ацетона с петролейным эфиром имел т. пл. 174—175°. По литературным данным [5] цис-1-метил-2-карбоксициклогексан-1-уксусная кислота имеет т. пл. 172—173°.

Найдено %: C 59,87; 59,95; H 8,04; 8,10
$C_{10}H_{16}O_4$. Вычислено %: C 60,0; H 8,05

б) 0,1 г цис-1-метил-2-карбокси-Δ^4-циклогексен-1-уксусной кислоты XV) в растворе абсолютного метанола гидрировался над Pd-катализатором.

Метанол отгоняли и из кристаллического продукта после кристаллизации из смеси ацетона с петролейным эфиром получили кислоту с т. пл. 174—175°, не давшую депрессии температуры плавления с цис-кислотой (XVI), описанной выше.

Реакция цис-хлорангидрида (XVIII) с диазометаном. Раствор 5 г цис-хлорангидрида (XVIII) в 20 мл абсолютного эфира медленно прибавляли к сухому эфирному раствору диазометана, полученному из 25 г нитрозометилмочевины, и оставляли стоять при комнатной температуре в течение 24 час. Эфир отгоняли в вакууме, остаток растворяли в 100 мл метанола при охлаждении, прибавляли 1 г свежеприготовленной окиси серебра и кипятили в течение 6 час. В начале нагревания наблюдалось активное выделение азота. Прибавлялось 0,3 г Ag_2O и кипятилось еще 2 часа. Профильтровывали с углем, метанол отгоняли в вакууме и жидкий остаток омылили кипячением с 25 мл 40%-ного едкого кали и 20 мл метанола в течение 6 час. Темный раствор профильтровывали с углем, метанол отогнали в вакууме и остаток подкислили соляной кислотой. Выпал желтый полукристаллический продукт реакции, который после охлаждения почти нацело затвердевал. Кристаллический продукт отфильтровывали и отмыли от желтой смолы 50%-ным водным ацетоном. Получили 2,6 г кислоты с т. пл. 157—163°. Из водного раствора и промывки может быть выделено еще 0,2 г кислоты с т. пл. 155—163°. Общий выход 60%. Продукт после многократной кристаллизации из ацетона, водного ацетона или из смеси ацетона с петролейным эфиром давал кристаллы, имеющие нечеткую температуру плавления (162—166°) и по анализу отвечающие 2-метил-2-карбокси-Δ^4-циклогексен-1-уксусной кислоте (XIX).

Найдено %: C 60,86; 60,89; H 7,35; 7,32
$C_{10}H_{14}O_4$. Вычислено %: C 60,6; H 7,12

1 г полученной кислоты (XIX) с пл. 162—166° прогидрировали над Pd-катализатором в растворе 15 мл абсолютного метанола. После отгонки растворителя получалась светлая густая жидкость, которая закристаллизовывалась при обработке петролейным эфиром и имела т. пл. 130—145°. Продукт гидрирования перекристаллизовывали из смеси ацетона с петролейным эфиром (1 : 1) и получили 0,3 г вещества с т. пл. 157—161°, которое после повторной кристаллизации имело т. пл. 164—165°, что отвечало температуре плавления известной цис-2-метил-2-карбоксициклогексан-1-уксусной кислоты (XX).

Найдено %: C 59,95; 60,0; H 8,19; 8,02
$C_{10}H_{16}O_4$. Вычислено %: 60,0; H 8,05

Из маточника после двукратной кристаллизации из ацетона выделили небольшое количество кристаллического вещества с т. пл. 175—177°, не дающего депрессии с транс-2-метил-2-карбоксициклогексан-1-уксусной кислотой (XXXIX) (см. ниже).

Реакция цис-хлорангидрида (XXI) с диазометаном. Раствор 3,0 г цис-хлорангидрида (XXI) в 20 мл абсолютного эфира медленно при охлаждении прибавлялся к сухому эфирному раствору диазометана (2,5 г диазометана) и оставлялся на ночь при комнатной температуре. Эфир отогнали в вакууме, остаток растворили в 60 мл абсолютного метанола при охлаждении прибавили 0,8 г окиси серебра и смесь кипятилась на водяной бане в течение 8 час. При 40° начиналось бурное выделение азота. Смесь профильтровали с углем, метанол отогнали в вакууме и жидкий продукт реакции кипятился с раствором 17 мл 40%-ного едкого кали и 17 мл метанола в течение 4 час. Темный раствор профильтровывали с углем, метанол отогнали в вакууме, щелочной раствор подкислили соляной кислотой и проэкстрагировали эфиром. После отгонки эфира остаток растворили в небольшом количестве ацетона, из которого он медленно

выкристаллизовывался при стоянии. Получено 0,4 г кристаллов с т. пл. 168—173°, которые после кристаллизации из ацетона имели т. пл. 175—177° и не дали депрессии температуры плавления с транс-2-метил-2-карбоксициклогексан-1-уксусной кислотой (XXXIX). Из ацетонового маточника после прибавления равного объема петролейного эфира получили 0,5 г неоднородного кристаллического продукта с т. пл. 125—140°. После двух кристаллизаций из смеси ацетона с петролейным эфиром (1 : 1) выделили 0,2 г чистой цис-2-метил-2-карбоксициклогексан--уксусной кислоты (XX) с т. пл. 164—165°.

Анилиды полуэфиров цис-ряда и их превращения

1. **Анилид цис-1-метил-2-карбометокси-Δ^4-циклогексен-1-карбоновой кислоты (XXIV).** К раствору 0,5 г цис-хлорангидрида (XVI) в 5 мл абсолютного эфира медленно, при охлаждении до — 5° и размешивании, прибавлялся раствор 0,5 г анилина в 5 мл абсолютного эфира. Через 30 мин. стояния при 0° прибавлена вода, эфирный слой отделен, промыт 5-%ным раствором соляной кислоты, 10%-ным раствором соды, водой и высушен. После отгонки эфира оставался маслянистый продукт реакции, затвердевавший при обработке петролейным эфиром. Получено 0,60 г анилида с т. пл. 82—87°, который после кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром имел т. пл. 91—93°.

Найдено %: C 70,57; 70,58; H 6,96; 7,14; N 5,29; 5,11
$C_{16}H_{19}O_3N$. Вычислено %: C 70,30; H 7,00; N 5,30

2. **Анилид цис-1-метил-1-карбометокси-Δ^4-циклогексен-2-карбоновой кислоты (XXV).** Аналогично предыдущему из 0,5 г цис-хлорангидрида (XVIII) и 0,5 г анилина в эфире получено 0,50 г кристаллического продукта, который после кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром имел т. пл. 104—105° и по анализу отвечал составу соответствующего цис-анилида (XXV).

Найдено %: C 70,54; 70,50; H 7,34; 7,10; N 5,12; 5,35
$C_{16}H_{19}O_3N$. Вычислено %: C 70,30; H 7,00; N 5,30

3. **Фенилимид 1-метил-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (XXIII).** а) 0,4 г цис-полуэфира (VII) с т. пл. 120—121° растворили в 10 мл абсолютного эфира, к раствору прибавляли 0,6 г тонкорастертого пятихлористого фосфора и нагревали до полного растворения. К этому раствору медленно при размешивании и 20—25° прибавляли 4 г анилина и смесь кипятилась 30 мин. Прибавили воду, эфирный слой тщательно промыли 10%-ной соляной кислотой, 5%-ным раствором соды и водой. После отгонки эфира остался желтый кристаллический продукт, который на фильтре промывали смесью эфира с петролейным эфиром (1 : 1). Получили 0,35 г белого кристаллического продукта с т. пл. 98—100°. Для очистки продукт растворили в эфире, профильтровали от нерастворяющихся примесей, эфирный раствор упарили до небольшого объема и разбавили равным объемом петролейного эфира. Выделился кристаллический продукт в виде игл с т.пл. 103—104°, отвечавший по анализу составу фенилимида (XXIII).

Найдено %: C 74,47; 74,29; H 6,20; 6,42; N 5,94; 6,02
$C_{15}H_{15}O_2N$. Вычислено %: C 74,66; H 6,26; N 5,80

б) Аналогичным путем из 0,3 г жидкого цис-полуэфира (IX) получили 0,2 г кристаллического вещества, которое после кристаллизации из эфира имело т. пл. 103—104° и не дало депрессии температуры плавления с имидом (XXIII).

в) В раствор 0,5 г цис-хлорангидрида (XVI) в 5 мл абсолютного эфира при 30—35° и размешивании прибавили раствор 0,5 г анилина в 5 мл эфира. После кипячения в течение 30 мин. эфирный раствор промывали 5%-ной соляной кислотой, 10%-ным раствором соды и водой. Эфир отогнали и остаток (0,6 г) перекристаллизовали из небольшого количества эфира. Получили 0,35 г имида (XXIII) с т. пл. 102—103°.

г) Этот же имид (XXIII) с т. пл. 103—104° получили по этой же методике и из цис-хлорангидрида (XVIII).

д) 0, 1 г цис-анилида (XXIV) с т. пл. 92—93° в растворе 4 мл абсолютного эфира и 0,2 мл хлорокиси фосфора кипятили в течение 1 часа. Эфирный раствор промыли 10%-ным раствором соды, водой и высушили. После отгонки эфира остаток перекристаллизовали из смеси эфира с петролейным эфиром (1 : 1); он имел т. пл. 102—103° и не дал депрессии температуры плавления с имидом (XXIII).

е) Подобным же методом из анилида (XXV) получили кристаллический продукт с т. пл. 102—103°, идентичный с имидом (XXIII).

4. Фенилимид 1-метилциклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты (XXII) В раствор 1 г цис-полуэфира (XI) с т. пл. 69—70° прибавляли 1,5 г пятихлористого фосфора, кипятили до почти полного растворения и при 20—25° прибавляли 10 мл анилина. Продукт реакции обрабатывали водой, эфирный раствор промывали тщательно 10%-ной соляной кислотой, 10%-ным раствором соды, водой и сушили над сульфатом натрия. После отгонки эфира кристаллический продукт отмыли смесью эфира с петролейным эфиром (1 : 4) и получили 0,95 г вещества с т. пл. 105—107°. Кристаллизация из эфира с небольшим количеством петролейного эфира дала чистый продукт с т. пл. 109—110°, по анализу отвечающий составу фенилимида (XXII).

Найдено %: C 74,21; 74,35; H 7,02; 6,89; N 5,65; 5,67
$C_{15}H_{17}O_2N$. Вычислено %: C 74,05; H 7,04; N 5,75

Этот же продукт получили аналогичным методом и из изомерного цис-полуэфира (XIII); он имел ту же температуру плавления (110—111°). Из обоих изомерных хлорангидридов (XVII) и (XXI) при реакции с анилином как при охлаждении (0°), так и при нагревании (30—35°) получился один и то же имид с т. пл. 109—110°, идентичный с вышеописанным фенилимидом (XXII).

Транс-1-метил-1-карбометокси-Δ^4-циклогексен-2-карбоновая кислота (XXVIII). а) 3,5 г ангидрида транс-1-метил-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (XXVI) медленно прибавляли в теплый раствор 1 г натрия в 30 мл абсолютного метанола и кипятили в течение 1 часа. Метанол отгоняли в вакууме, остаток растворяли в 20 мл воды, фильтровали с углем и подкисляли соляной кислотой до кислой реакции на конго. Выделялся жидкий продукт реакции, который постепенно при стоянии почти полностью затвердевал, отфильтровывался и промывался водой и смесью эфира с петролейным эфиром (1 : 5). Получено 2,2 г кристаллического вещества с т. пл. 71—74°. Из жидкой части после продолжительного стояния выделяли еще 0,25 г кристаллического продукта с т. пл. 70—73°. Общий выход составляет 60% от теоретического. После кристаллизации из петролейного эфира транс-полуэфир (XXVIII) имел постоянную т. пл. 74—75°.

Найдено %: C 60,64; 60,57; H 7,29; 7,05
$C_{10}H_{14}O_4$. Вычислено %: C 60,60; H 7,12

А н и л и д. В раствор 0,5 г транс-полуэфира (XXVIII) в 20 мл абсолютного эфира прибавляли 0,75 г тонко растертого пятихлористого фосфора, нагревали до растворения, прибавляли избыток анилина и оставляли стоять при комнатной температуре в течение 1 часа. После прибавления воды эфирный слой отделяли, промывали 10%-ной соляной кислотой,

10%-ным раствором соды, водой и высушивали. Эфир отгонялся и кристаллический осадок промывался на фильтре смесью эфира и петролейного эфира (1 : 4). Получено 0,4 г бесцветного кристаллического продукта с т. пл. 125—129°. После кристаллизации из эфира транс-анилид (XXXII) получен в виде игольчатых кристаллов с т. пл. 133—134°.

Найдено %: N 5,15; 5,34
$C_{16}H_{19}O_3N$. Вычислено %: N 5,30

б) 6 г диметилового эфира транс-1-метил-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (XXVII) прибавляли к раствору 1,7 г едкого кали в 25 мл воды и 90 мл метанола и кипятили в течение 10 час. После отгонки метанола в вакууме его экстрагировали эфиром для удаления неомылившегося диэфира (1,8 г); водный раствор фильтровали с углем и подкисляли соляной кислотой. Выделился жидкий продукт омыления, который при стоянии частично закристаллизовывался. Кристаллический продукт отфильтровывали и промывали петролейным эфиром. Получено 2,3 г транс-полуэфира (XXVIII) с т. пл. 71—75°. Из жидкой части после экстракции эфиром, отгонки эфира и обработки остатка петролейным эфиром выделили еще 0,15 г кристаллического транс-полуэфира (XXVIII) с т. пл. 71—74°. Общий выход 63% от теоретического. После кристаллизации из петролейного эфира продукт имел т. пл. 73—74°.

Транс-1-метил-1-карбометоксициклогексан-2-карбоновая кислота (XXIX). а) 1,5 г транс-1-метил-1-карбометокси-Δ^4-циклогексен-2-карбоновой кислоты (XXVIII) с т. пл. 73—74° в растворе 15 мл абсолютного метанола гидрировались с Pd-катализатором. Поглотился 1 моль водорода (185 мл) при 750 мм и 16°. После отгонки растворителя продукт гидрирования полностью закристаллизовывался при обработке петролейным эфиром; перекристаллизовывается из смеси бензола с петролейным эфиром (1 : 5). Получили 1,35 г транс-полуэфира (XXIX) с т. пл. 92—93°, что отвечает литературным данным [2].

Найдено %: C 59,73; 59,74; H 7,92; 8,02
$C_{10}H_{16}O_4$. Вычислено %: C 60,0; H 8,05

А н и л и д. Из 0,3 г транс-полуэфира (XXIX) обычным путем при обработке пятихлористым фосфором и анилином в эфирном растворе получили 0,2 г кристаллического продукта, который после кристаллизации из 40% метанола имел т. пл. 103—105° и по анализу отвечал составу нормального транс-анилида (XXXIII).

Найдено %: C 69,89; H 7,87; N 5,23
$C_{16}H_{21}O_3N$. Вычислено %: C 69,80; H 7,70; N 5,08

б) 1,3 г ангидрида транс-1-метилциклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты (XXVI) прибавляли медленно к раствору 0,35 г натрия в 12 мл абсолютного метанола и раствор кипятили на водяной бане в течение 30 мин. Прибавляли 10 мл воды, метанол отгоняли в вакууме, водный раствор фильтровали с углем и подкисляли соляной кислотой. Жидкий продукт реакции при стоянии и охлаждении полностью закристаллизовывался, отфильтровывался, промывался водой и петролейным эфиром. Получили 1,2 г (выход 77%) кристаллического продукта с т. пл. 86—92°, который после кристаллизации из смеси бензола с петролейным эфиром имел т. пл. 91—93° и являлся идентичным с транс-полуэфиром (XXIX), полученным выше.

в) 9,4 г диметилового эфира транс-1-метилциклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты (XXXI) прибавляли в раствор 2,8 г едкого кали в 42 мл воды и 115 мл метанола и кипятили в течение 10 час. После отгонки метанола в вакууме остаток экстрагировали эфиром для удаления неомылившегося

диэфира (2,1 г), фильтровали с углем и подкисляли. Кристаллический продукт отфильтровывался, промывался водой и петролейным эфиром. Получили 5,1 г транс-полуэфира (XXIX) с т. пл. 85—90°. Выход 75%, считая на омылившийся транс-диэфир. После кристаллизации из смеси бензола с петролейным эфиром чистый транс-полуэфир имел т. пл. 92-93,5°.

Реакция ангидрида транс-1-метил-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (XXVI) с метанолом. 4 г транс-ангидрида (XXVI) в растворе 15 мл абсолютного метанола кипятились на водяной бане в течение 4 час. После отгонки метанола в вакууме оставался густой, не кристаллический продукт реакции, который растворялся в небольшом количестве теплого петролейного эфира и оставлялся на ночь при комнатной температуре с затравкой кристаллов транс-полуэфира (XXVIII). Выкристаллизовывалось 0,15 г продукта с т. пл. 73—75°, идентичного с транс-полиэфиром (XXVIII). Из маточника при продолжительном стоянии (10—15 дней) постепенно выделялся неоднородный кристаллический продукт с т. пл. 43—55° (3,2 г); путем дробной кристаллизации из петролейного эфира выделили 0,2 г чистого транс-полуэфира (XXVIII) и 1,2 г другого кристаллического вещества, кристаллизующегося в виде тонких игл с т. пл. 56—58° и по анализу отвечающего составу изомерного транс-полуэфира (XXXIV).

Найдено %: C 60,72; 60,76; H 7,17; 7,28
$C_{10}H_{14}O_4$. Вычислено %: C 60,6; H 7,12

Анилид из транс-полуэфира (XXXIV), полученный обычным путем, после кристаллизации из эфира имел т. пл. 112—114° и отвечал составу нормального транс-анилида (XXXV).

Найдено %: N 5,02; 5,30
$C_{16}H_{19}O_3N$. Вычислено %: N 5,30

При гидрировании изомерного транс-полуэфира (XXXIV) с Pd-катализатором в метаноле получался жидкий предельный транс-полуэфир. Из него обычным путем получен анилид, который после кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром имел т. пл. 98—99° и отвечал составу нормального транс-анилида (XXXVI).

Найдено %: N 5,14; 5,07
$C_{16}H_{21}O_3N$. Вычислено %: N 5,08

Хлорангидрид транс-1-метил-1-карбометокси-Δ^4-циклогексен-2-карбоновой кислоты (XXXVII). В раствор 8,5 г транс-полуэфира (XXVIII) в 70 мл абсолютного бензола прибавили 10 мл оксалилхлорида, раствор оставили на час при комнатной температуре и затем нагревали при 40° в течение 30 мин. После отгонки бензола остаток перегнали в вакууме; получили 8,7 г транс-хлорангидрида (XXXVII) с т. кип. 104—105° (4 мм); n_D^{22} 1,4880.

Найдено %: Cl 16,55; 16,61
$C_{10}H_{13}O_3Cl$. Вычислено %: Cl 16,35

Хлорангидрид (XXXVII) с анилином в эфирном растворе давал чистый транс-анилид (XXXII) с т. пл. 133—134°.

Хлорангидрид транс-1-метил-1-карбометоксициклогексан-2-карбоновой кислоты (XL). К раствору 6,6 г транс-полуэфира (XXIX) в 60 мл абсолютного бензола прибавляли 7 мл оксалилхлорида и оставили на 2 часа при комнатной температуре. После отгонки растворителя продукт реакции перегнали в вакууме и получили 6,9 г транс-хлорангидрида (XI) с т. кип. 96—97° (1,5 мм); n_D^{22} 1,4770.

Найдено %: Cl 16,35; 16,26
$C_{10}H_{15}O_3Cl$. Вычислено %: Cl 16,17

С анилином в эфирном растворе получался нормальный анилид с т.пл. 104—105°, идентичный транс-анилиду (XXXIII).

Транс-2-метил-2-карбокси-Δ^4-циклогексен-1-уксусная кислота (XXXVIII). Раствор 3 г транс-хлорангидрида (XXXVII) в 20 мл абсолютного эфира прибавлялся медленно при размешивании и охлаждении к сухому эфирному раствору диазометана, содержащему 2,5 г диазометана, и оставлялся на ночь при комнатной температуре. Эфир отгонялся в вакууме, кристаллический остаток диазокетона растворялся при охлаждении в 60 мл абсолютного метанола; прибавляли 0,8 г свежеприготовленной окиси серебра и смесь кипятилась в течение 8 час. Раствор профильтровывали с углем, метанол отгоняли в вакууме и жидкий остаток омылили кипячением в течение 4 час. с 15 мл 40%-ного раствора едкого кали и 10 мл метанола. После фильтрования с углем метанол отогнали в вакууме и водный раствор подкислили соляной кислотой. Кристаллический продукт отфильтровывали и тщательно промывали водой. Получили 2,35 г вещества с т. пл. 193—197°. Выход 85,5% от теоретического. После двух кристаллизаций из ацетона чистая транс-2-метил-2-карбокси-Δ^4-циклогексен-1-уксусная кислота (XXXVIII) имела постоянную т. пл. 205—206°.

Найдено %: C 60,73; 60,75; H 7,10; 7,23
$C_{10}H_{14}O_4$. Вычислено %: C 60,6; H 7,12

Транс-2-метил-2-карбоксициклогексан-1-уксусная кислота (XXXIX). а) К сухому эфирному раствору диазометана, полученному из 10 г нитрозометилмочевины, прибавляли медленно при охлаждении эфирный раствор 2,0 г транс-хлорангидрида (XL) и оставляли на ночь при комнатной температуре. После отгонки эфира в вакууме кристаллический диазокетон (т. пл. 42—44°) растворяли в 40 мл холодного абсолютного метанола, прибавляли 0,6 г окиси серебра и кипятили в течение 6 час. После отгонки метанола жидкий продукт омыляли кипячением с 10 мл 40%-ного раствора едкого кали и 5 мл метанола в течение 5 час. Раствор профильтровывали и подкисляли соляной кислотой. Выпадал полукристаллический продукт, который отфильтровывали, промывали водой и смесью ацетона с петролейным эфиром (1 : 5). Получено 0,8 г кристаллической кислоты с т. пл. 175—177°, являющейся чистой транс-2-метил-2-карбоксициклогексан-1-уксусной кислотой (XXXIX) [2].

Найдено %: C 60,07; 60,32; H 8,35; 8,25
$C_{10}H_{16}O_4$. Вычислено %: C 60,0; H 8,05

Из водного маточника и промывок путем упаривания в вакууме досуха, экстракции ацетоном, отгонки ацетона и обработки остатка петролейным эфиром может быть выделено еще 0,2 г транс-кислоты с т. пл. 165—175°, которая после кристаллизации из смеси ацетона с петролейным эфиром (1 : 2) имела т. пл. 176—177°. Общий выход составлял 60% от теоретического.

б) 0,8 г транс-2-метил-2-карбокси-Δ^4-циклогексен-1-уксусной кислоты (XXXVIII) в растворе 20 мл абсолютного метанола гидрировались над Pd-катализатором. Поглотился 1 моль водорода. После отгонки растворителя продукт гидрирования промывали на фильтре смесью эфира с петролейным эфиром (1 : 2) и получили 0,75 г чистой транс-2-метил-2-карбоксициклогексан-1-уксусной кислоты (XXXIX) с т. пл. 175—177°, идентичной с полученной выше.

ВЫВОДЫ

1. Из цис-ангидрида (VI), цис-дикарбоновой кислоты (VIII) и ее эфира (X) получены кристаллический и жидкий цис-полуэфиры (VII) и (IX). При гидрировании этих полуэфиров получаются соответствующие предель-

ные цис-полуэфиры (XI) и (XIII), строение которых доказано превращением их в известные цис-метилкарбоксициклогексануксусные кислоты (XVI) и (XX).

2. Непредельные цис-полуэфиры (VII) и (IX) и их хлорангидриды (XIV) и (XVIII) при реакции с анилином при 30° дают один и тот же фенилимид (XXIII). Только в очень мягких условиях реакции (0°) удается выделить соответствующие цис-анилиды (XXIV) и (XXV), легко превращающиеся при нагревании с хлорокисью фосфора в фенилимид (XXIII).

3. Наращивание углеродной цепи в случае цис-хлорангидридов (XVII) и (XXI) идет с частичным образованием соответствующих транс-кислот (XXXVIII) и (XXXIX). Вторичная карбоксильная группа вступает в реакцию Арндта-Эйстерта значительно легче, чем третичная.

4. Из транс-ангидрида (XXVI) и транс-диэфира (XXVII) с удовлетворительным выходом получен транс-полуэфир (XXVIII), гидрирование которого дает предельный транс-полуэфир (XXIX).

5. Полуэфиры и хлорангидриды транс-ряда легко дают устойчивые анилиды и вступают в реакцию Арндта-Эйстерта значительно легче, чем полуэфиры цис-ряда.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
13 X.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН 1952, № 2, 289.
2. W. Bachmann, S. Kushner, J. Am. Chem.Soc. 65, 1965 (1943).
3. W. Bachmann, J. Controulis, J. Am. Chem. Soc. 73, 2636 (1951).
4. J. Heer, K. Miescher, Helv. chim. acta 31, 229 (1948).
5. W. Bachmann, W. Struve, J. Am. Chem. Soc. 63, 1262 (1941).
6. R. Linstead, A. Millidge, J. Chem. Soc. 1936, 478, 484.
7. Ch. K. Chuang, Y. Tien, Y. Huang, Ber. 68, 864 (1935).
8. M. Vavon, P. Peignier, Bull. [4] 45, 297 (1929).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 1

И. Н. НАЗАРОВ, Д. В. СОКОЛОВ, В. Н. РАКЧЕЕВА

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ XXIX. СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ 2,5-ДИМЕТИЛ-4-ПИПЕРИДОЛА, 1,2,5-ТРИМЕТИЛ-4-ПИПЕРИДОЛА И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ *

Несколько лет назад Назаровым с сотрудниками был разработа новый простой метод получения разнообразных γ-пиперидонов на основ ацетилена [1]:

$$\begin{array}{c} \diagdown\ \diagup C \equiv C \\ C \qquad | \\ \| \qquad CH=CH_2 \\ \diagup CH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} O \\ \| \\ \diagdown\ \diagup C \diagdown \\ C \qquad CH_2 \\ \| \qquad | \\ \diagup CH \quad CH=CH_2 \end{array} \xrightarrow{RNH_2} \begin{array}{c} O \\ \| \\ \diagdown\ \diagup C \diagdown \\ CH \qquad CH_2 \\ \| \qquad | \\ \diagup CH \quad CH-CH_3 \\ \diagdown N \diagup \\ | \\ R \end{array}$$

Открытие этого метода, сделавшее самые разнообразные γ-пиперидоны легко доступными, позволило широко развернуть исследования в области синтеза соединений пиперидинового ряда и создать на этом пути новые весьма ценные лекарственные вещества обезболивающего действия (заменители морфина). Физиологическая активность этих соединений, как правило, в сильной степени зависит не только от числа, расположения и характера заместителей в пиперидиновом ядре, но и от их пространственного строения. Поэтому исследования в области стереохимии производных пиперидина представляют не только теоретический, но и практический интерес, усиливающийся еще и тем, что эта область в настоящее время очень мало изучена. В качестве исходного вещества для намеченных стереохимических исследований мы избрали 2,5-диметил-4-пиперидон (I), легко получаемый на основе диметилвинилэтинилкарбинола согласно следующей схеме:

$$\begin{array}{c} OH \quad C \equiv C \\ CH_3-C \qquad | \\ | \qquad CH=CH_2 \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C \equiv C \\ CH_3-C \qquad | \\ \| \qquad CH-CH_2 \\ CH_2 \end{array} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{array}{c} O \\ \| \\ \diagup C \diagdown \\ CH_3-C \qquad CH_2 \\ \| \qquad | \\ CH_2 \quad CH=CH_2 \end{array} \xrightarrow{NH_3} \begin{array}{c} O \\ \| \\ \diagup C \diagdown \\ CH_3-CH \qquad CH_2 \\ | \qquad | \\ CH_2 \quad CH-CH_3 \\ \diagdown NH \diagup \\ (I) \end{array}$$

* Статья печатается свыше установленного объема по решению редколлегии.

Указанный пиперидон (I), имеющий два асимметрических атома углерода, может существовать в виде двух рацематов, отвечающих цис- и транс-формам:

цис-форма транс-форма

Однако все попытки разделить эти пиперидоны или их производные привели к выделению лишь одной, повидимому, транс-формы пиперидона (I), другой же его изомер изолировать не удалось. При восстановлении карбонильной группы пиперидона (I) образуется 2,5-диметил-4 пиперидол (II), который имеет уже три асимметрических атома углерода и может существовать в виде четырех рацематов, отвечающих следующему пространственному расположению заместителей:

цис-ряд транс-ряд

При детальном исследовании методов восстановления пиперидона (I) нам удалось выделить три из четырех теоретически возможных рацематов 2,5-диметил-4-пиперидола (II), температуры плавления которых, а также их пикратов и хлоргидратов, приводятся ниже:

(II)

	Основание	Пикрат	Хлоргидрат
α-форма,	98°	174°	223°
β-форма,	142°	180°	210°
γ-форма,	87°	Масло	188°

Наиболее легко α-форма пиперидола (II) (т. пл. 98°) получается при восстановлении пиперидона (I) металлическим натрием в спирте [2]; β-форма пиперидола (II) (т. пл. 142°) проще всего получается гидрированием пиперидона (I) в присутствии Ni-катализатора [2], а γ-форма пиперидола (II) (т. пл. 87°) наиболее просто выделяется при гидрировании с Ni-катализатором бензоильного или ацетильного производных пиперидона (I) с последующим отщеплением ацильных групп при азоте соляной кислотой. При нагревании с изоамилатом натрия [3] β- и γ- формы пиперидола (II) изомеризуются в более устойчивую α-форму с т. пл. 98°, принадлежащую, по всей вероятности, к одному из эпимеров транс-ряда. Недостающий четвертый стереоизомер пиперидола (II) должен принадлежать, таким образом, к одному из эпимеров неустойчивого цис-ряда.

Разработанные нами простые методы получения трех пространственных изомеров пиперидола (II) дали возможность детально исследовать их свойства и превращения. Мы синтезировали, в частности, указанные ниже бензоильные и ацетильные производные α-, β- и γ-изомеров пиперидола (II), которые имеют следующие температуры плавления:

H OH; CH_3—; —CH_3; N; COC_6H_5 (III)

H $OCOC_6H_5$; CH_3—; —CH_3; NH (IV)

H $OCOCH_3$; CH_3—; —CH_3; N; COC_6H_5 (V)

H $OCOC_6H_5$; CH_3—; —CH_3; N; COC_6H_5 (VI)

Таблица 1

	α-фврма	β-фтрма	γ-форма
III	137°	135°	160°
IV	Пикрат 195°; Хлоргидрат 266°	Пикрат 236°; Хлоргидрат 168°	Пикрат 174°; Хлоргидрат 254°
V	Масло	126°	93°
VI	93°	93°	118°

Плавящиеся при одинаковых температурах бензоаты (III) и (VI) α- и β-форм дают в пробе смешения сильную депрессию и несомненно являются различными соединениями.

Бензоильные производные (III) легко и с высоким выходом (~90%) получаются при действии хлористого бензоила на пиперидолы (II) в присутствии щелочи. Бензоаты (IV) получены нагреванием хлористого бензоила с хлоргидратами пиперидолов (II) при температуре 140—150°. Смешанные диацильные производные (V) были получены ацетилированием при помощи уксусного ангидрида бензоильных производных (III), а дибензоильные производные (VI) получены бензоилированием при помощи хлористого бензоила монобензоатов (III) или (IV).

Метилированием изомерных 2,5-диметил-4-пиперидолов (II) смесью формальдегида и муравьиной кислоты [4] были получены α-, β- и γ-формы 1, 2, 5-триметил-4-пиперидолов (VII), хлоргидраты которых при нагревании с хлористым бензоилом дают соответствующие бензоаты (VIII). Температуры плавления этих соединений, их пикратов и хлоргидратов приводятся в табл. 2.

Таблица 2

	Температура плавления в °С					
	H OH; CH_3—; —CH_3; N; CH_3 (VII)			H $OCOC_6H_5$; CH_3—; —CH_3; N; CH_3 (VIII)		
	основание	пикрат	хлоргидрат	основание	пикрат	хлоргидрат
α-Форма . . .	73	143	196	Жидкость	200	202
β-Форма . . .	78	183	Масло		218	Масло
γ-Форма . . .	Жидкость	168			182	179

При окислении α-, β- и γ-форм 2,5-диметил-4-пиперидола (II) хромовой смесью получается один и тот же 2,5-диметил-4-пиперидон (I), дающий пикрат с т. пл. 168—169° и принадлежащий, по всей вероятности, к транс-ряду. Выделить второй изомер пиперидона (I) (цис-ряда) таким образом не удается и он образуется, повидимому, лишь в процессе реакции (восстановления или гидрирования карбонильной группы). Вполне возможно, следовательно, что пиперидон (I) и его N-замещенные производные в условиях восстановления или каталитического гидрирования могут подвергаться обратимой цис-транс-изомеризации:

O
‖
CH_3—⟨ ⟩—CH_3
N
|
R

⇄

OH
|
CH_3—⟨ ⟩—CH_3
N
|
R

⇄

O
‖
CH_3···⟨ ⟩—CH_3
N
|
R

Подобные превращения могут происходить и под влиянием металлоорганических соединений (RMgX, RLi), а также в процессе конденсации γ-пиперидонов с ацетиленом под влиянием едкого кали, амида натрия или натрия в жидком аммиаке.

При тщательном исследовании условий образования пикратов пиперидона (I) мы установили, что при соотношении компонентов 1 : 1 образуется нормальный пикрат с т. пл. 169° (крупные желтые брусочки), а при избытке пиперидона (I) образуется пикрат с т. пл. 138° (желтые иголочки), содержащий на одну молекулу пикриновой кислоты две молекулы пиперидона. Оба пикрата превращаются друг в друга по следующей схеме:

Пикрат, т. пл. 169° $\underset{\text{пикриновая к-та}}{\overset{\text{пиперидон (I)}}{\rightleftarrows}}$ пикрат, т. пл. 138°

При взаимодействии эквимолекулярных количеств пиперидона (I) с горячим метанольным раствором пикриновой кислоты, наряду с нормальным пикратом (т. пл. 169°), был выделен также пикрат диметилкеталя (IX) с т. пл. 122—123°. Омылением этого пикрата водным раствором поташа был получен свободный диметилкеталь (IX), гидролизующийся разбавленной соляной кислотой с образованием метанола и пиперидона (I):

O
‖
CH_3—⟨ ⟩—CH_3
NH

$\underset{HCl}{\overset{CH_3OH}{\rightleftarrows}}$

CH_3O OCH_3
\ /
CH_3—⟨ ⟩—CH_3
NH

Хлоргидраты α-, β- и γ-формы бензоатов (IV) и (VIII) были подвергнуты испытанию на анестезирующее действие. Результаты этих испытаний сведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, некоторые соединения по местно анестезирующему действию оказались значительно более активными (в 2—3 раза) по сравнению с новокаином. Однако вследствие высокой токсичности и раздражающего действия они не имеют практического значения.

Таблица 3

Концентрация раствора в %	Анестезирующее действие в единицах Ренье (средние цифры) *						
	бензоаты (IV)			бензоаты (VIII)			новокаин
	α	β	γ	α	β	γ	
0,25	223	269	569	343	409	295	109
0,5	474	402	815	544	693	588	181
1,0	629	376	924	721	1089	700	255
2,0	594	861	1106	933	812	1010	309

* Испытание проведено на кафедре фармакологии КазМИ им. В. М. Молотова сотрудниками Гординым, Самариной и Чебековой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Применявшийся в этой работе 2,5-диметил-4-пиперидон (I) получался по ранее описанному методу и имел следующие константы: т. кип. 78° (7 мм); n_D^{20} 1,4660.

Восстановление 2,5-диметил-4-пиперидона металлическим натрием в растворе спирта (α-форма 2,5-диметил-4-пиперидола с т. пл. 97—98°).* 12,7 г 2,5-диметил-4-пиперидона (I) и 350 мл абсолютного спирта помещены в колбу с механической мешалкой и к раствору маленькими кусочками при перемешивании внесено 35 г металлического натрия. К концу реакции загустевшая жидкость подогревалась до полного растворения натрия. После охлаждения реакционная масса разбавлена 100 мл воды и подкислена соляной кислотой. Выпавший хлористый натрий отфильтрован, спирт и значительная часть воды отогнаны в небольшом вакууме. Густой остаток перенесен в делительную воронку и обработан твердым едким натром. Свободное основание тщательно экстрагировано эфиром, высушено поташом и после отгонки эфира перегнано в вакууме. Отогнавшийся пиперидол [т. кип. 101—102° (8 мм)] закристаллизовался в приемнике. Кристаллы отжаты под насосом, промыты 3 раза небольшими порциями эфира и перекристаллизованы из бензина (т. кип. 120—150°). Получено 7,3 г α-формы 2,5-диметил-4-пиперидола (II) с т. пл. 97—98°.

Найдено %: N 10,81; 10,90
$C_4H_{15}ON$. Вычислено %: N 10,85

П и к р а т получен растворением 0,5 г пиперидола в 30 мл насыщенного раствора пикриновой кислоты в метаноле и представляет собой брусочки с т. пл. 173—174° (из метанола).

Найдено %: N 15,77; 15,80
$C_{13}H_{18}O_8N_4$. Вычислено %: N 15,64

Х л о р г и д р а т получен действием на пиперидол хлористого водорода в растворе спирта с последующим высаживанием эфиром; кристаллы с т. пл. 222—223°.

Из эфирных маточников, содержащих смесь некристаллизующихся пиперидолов, после отгонки эфира и последующего бензоилирования хлористым бензоилом в присутствии щелочи на холоду было получено ~1 г γ-формы 1-бензоил-2,5-диметил-4-пиперидола (III) с т. пл. 160°, не давшего депрессии с известным образцом (см. ниже).

Гидрирование 2,5-диметил-4-пиперидона в присутствии Ni-катализатора (β-форма 2,5-диметил-4-пиперидола с т. пл. 142°). 20,7 г пиперидона (I) в 100 мл спирта гидрировались в присутствии 1,5 г Ni-Ренея и

0,5 мл 20%-ного едкого натра. После 20-часового встряхивания поглотилось 4,1 л водорода против 4,3 л, требуемых по теории. Катализатор отфильтрован, спирт отогнан в небольшом вакууме досуха, закристаллизовавшийся остаток промыт эфиром и перекристаллизован из бензина (т. кип. 80—100°). Получено 4,1 г β-формы 2,5-диметил-4-пиперидола (II) с т. пл. 141—142° в виде легких чешуйчатых листочков.

Найдено %: N 10,76; 10,90
$C_7H_{15}ON$. Вычислено %: N 10,85

Пикрат получен растворением пиперидола в насыщенном метанольном растворе пикриновой кислоты. Многогранные призмы с т. пл. 179—180° (из метанола). Проба смешения с описанным выше пикратом α-формы (т. пл. 173—174°) плавится при 142—146°.

Найдено %: N 15,90; 15,80
$C_{13}H_{18}O_8N_4$. Вычислено %: N 15,64

Хлоргидрат — кристаллы с т. пл. 209—210° (переосаждением из спирта).

Из смеси изомерных пиперидолов (16,4 г), оставшейся после отделения β-формы с т. пл. 141—142°, действием хлористого бензоила в присутствии едкого натра на холоду получено 10,5 г γ-формы 1-бензоил-2,5-диметил-4-пиперидола (III) с т. пл. 159—160°, не давшего депрессии с известным образцом (см. ниже).

Электровосстановление 2,5-диметил-4-пиперидона. Восстановление проведено на свинцовом катоде (10,5×11,2 см) в 10%-ном растворе сернокислого аммония при 20° и плотности тока 0,029 А/см² [3]. Катодное пространство отделялось от анодного пористым глиняным стаканом. После включения тока в католит внесено 20 г пиперидона (I), при этом выделение водорода тотчас прекратилось. Восстановление прервано через 5 час. (теоретически требовалось 2,5 часа). Католит перенесен в колбу Клайзена, подкислен соляной кислотой и упарен почти досуха под вакуумом. К остатку добавлен избыток твердого едкого натра и освободившееся основание экстрагировано несколькими порциями горячего бензина (т. кип. 80—100°). После стояния в течение ночи из бензина выпало 2,2 г кристаллов, которые после повторной перекристаллизации плавились при 141—142° и не давали депрессии с β-формой 2,5-диметил-4-пиперидола, полученной в предыдущем опыте.

Бензоилирование 2,5-диметил-4-пиперидона. В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, помещено 30 г 2,5-диметил-4-пиперидона (I) и 236 мл воды. При непрерывном перемешивании маленькими порциями попеременно в колбу внесено 50 г хлористого бензоила и 100 мл 15%-ного раствора едкого натра. Образовавшийся слой густого масла перенесен в делительную воронку, промыт 50-ным раствором едкого натра, экстрагирован бензолом и высушен поташом. После удаления бензола и двукратной перегонки в вакууме получено 50 г 1-бензоил-2,5-диметил-4-пиперидона в виде густого масла с т. кип. 192—193° (5 мм). При длительном стоянии, а также при растирании палочкой масло полностью кристаллизуется в бесцветные кристаллы с т. пл. 64—65° (из петролейного эфира):

Найдено %: N 6,04; 6,03
$C_{14}H_{17}O_2N$. Вычислено %: N 6,06

Раствор 0,47 г 1-бензоил-2,5-диметил-4-пиперидона был прилит к раствору 0,4 г 2,4-динитрофенилгидразина и 1,4 мл концентрированной соляной кислоты в 80 мл спирта. После 10-минутного нагревания на водяной

бане и пятидневного стояния получено 0,35 г 2,4-динитрофенилгидразона с т. пл. 211—212° (из смеси хлороформа и спирта).

Найдено %: N 17,09; 17,08
$C_{20}H_{21}O_5N_5$. Вычислено %: N 17,00

Гидрирование 1-бензоил-2,5-диметил-4-пиперидона. 21,4 г 1-бензоил-2,5-диметил-4-пиперидона (т. пл. 64—65°) гидрировались в растворе 120 мл спирта в присутствии 0,5 мл 20%-ного едкого натра и 1,5 г никеля Ренея. При встряхивании утки поглотилось рассчитанное количество водорода (2500 мл) в течение 6 час. Катализатор был отфильтрован, щелочь нейтрализована несколькими каплями соляной кислоты, после чего спирт досуха отогнан в вакууме. Остаток в колбе полностью закристаллизовался.

Было проведено еще три подобных опыта и таким образом всего получено 120 г кристаллической смеси изомеров 1-бензоил-2,5-диметил-4-пиперидола (III). Из этой смеси дробной кристаллизацией из бензола выделено 47 г чистой γ-формы 1-бензоил-2,5-диметил-4-пиперидола с т. пл. 159—160°.

Найдено %: N 6,02; 6,09
$C_{14}H_{19}O_2N$. Вычислено %: N 6,01

Фенилуретан плавится при 178—179° (из бензина).

Найдено %: N 8,08; 8,09
$C_{21}H_{24}O_3N_2$. Вычислено %: N 7,96

Из упаренного бензольного маточника при добавлении бензина (т. кип. 80—100°) выделено дополнительно 30 г кристаллов с т. пл. 88—95°, представляющих собой смесь главным образом α- и β-форм 1-бензоил-2,5-диметил-4-пиперидола.

Найдено %: N 6,05; 6,04
$C_{14}H_{19}O_2N$. Вычислено %: N 6,01

Омыление 1-бензоил-2-5-диметил-4-пиперидола (γ-форма 2,5-диметил-4-пиперидола с т. пл. 87°). 10 г чистой γ-формы 1-бензоил-2,5-диметил-4-пиперидола (III) (т. пл. 159—160°) и 100 мл 18%-ной соляной кислоты нагревались на кипящей водяной бане в течение 35 час. Образовавшаяся бензойная кислота отфильтрована, фильтрат упарен досуха и обработан 50%-ным раствором едкого натра. Свободное основание экстрагировано эфиром, высушено поташом и перегнано в вакууме. Получено 4 г γ-формы, 2,5-диметил-4-пиперидола (II) с т. кип. 82—84° (2 мм), полностью закристаллизовавшегося в приемнике и плавившегося после двукратной перекристаллизации из бензина при 86—87°.

Найдено %: N 10,71; 10,72
$C_7H_{15}ON$. Вычислено %: N 10,85

П и к р а т — густое некристаллизующееся масло. Х л о р г и д р а т получен действием хлористого водорода на пиперидол в растворе метанола с последующим высаживанием сухим эфиром; представляет собой крупные иглы с т. пл. 187—188°.

При омылении в аналогичных условиях смеси изомеров 1-бензоил-2,5-диметил-4-пиперидола (т. пл. 88—95°) были выделены α-и β-формы 2,5-диметил-4-пиперидола, плавящиеся соответственно при 98 и 142° и не давшие депрессии температуры плавления с описанными выше образцами. При этом β-форма (т. пл. 142°) выпадает непосредственно из эфира, а α-форма (т. пл. 98°) выделяется затем из маточников через хлоргидрат. Таким образом, при гидрировании 1-бензоил-2,5-диметил-4-пиперидона с Ni-катализатором образуются три изомерных формы (α, β и γ) 1-бензоил-2,5-диметил-4-пиперидола (III).

Ацетилирование 2,5-диметил-4-пиперидона уксусным ангидридом. К 37,2 г 2,5-диметил-4-пиперидона при охлаждении и перемешивании прилито 36 г уксусного ангидрида, после чего разогревшийся раствор 30 мин. нагревался на кипящей водяной бане. Остаток, полученный после отгонки в вакууме уксусной кислоты и избытка уксусного ангидрида, промыт 50%-ным едким натром, экстрагирован бензолом и высушен поташом. После удаления бензола и перегонки остатка в вакууме получено 43 г 1-ацетил-2,5-диметил-4-пиперидона с т. кип. 122—124° (3 мм); n_D^{20} 1,4913; d_4^{20} 1,0792; найдено MR 45,36; вычислено MR 45,52. При стоянии вещество полностью закристаллизовывается в кристаллы с т. пл. 56—57° (из петролейного эфира).

Найдено %: N 8,38; 8,31
$C_9H_{15}O_2N$. Вычислено %: N 8,28

Ацетилирование 2,5-диметил-4-пиперидона кетеном. Через раствор 27,3 г 2,5-диметил-4-пиперидона в 50 мл диоксана, помещенный в специальный прибор для ацетилирования, пропускался в течение 2 час. ток газообразного кетена, получаемого пиролизом ацетона в фарфоровой трубке при 660—700°. Продукт ацетилирования после отгонки диоксана разогнан в вакууме и при этом получено 34 г 1-ацетил-2,5-диметил-4-пиперидона с т. кип. 117 — 118° (2 мм); n_D^{20} 1,4925; d_4^{20} 1,0816; найдено MR 45,41; вычислено MR 45,52. При стоянии вещество полностью кристаллизуется в кристаллы с т. пл. 56—57°, которые не дают депрессии с образцом, полученным в предыдущем опыте. 2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 177—179° (из спирта).

Найдено %: N 20,19; 20,03
$C_{15}H_{19}O_5N_5$. Вычислено %: N 20,07

Гидрирование 1-ацетил-2,5-диметил-4-пиперидона. 10,3 г 1-ацетил-2,5 диметил-4-пиперидона в растворе 90 мл спирта гидрировались в присутствии 0,5 мл 20%-ного едкого натра и 2 г никеля Ренея. При встряхивании утки в течение 2 час. поглотилось рассчитанное количество водорода (1,68 л). Катализатор отфильтрован, спирт отогнан, остаток растворен в бензоле и высушен поташом. После отгонки бензола продукт перегнан в вакууме. Получено 9,4 г смеси изомеров 1-ацетил-2,5-диметил-4-пиперидола в виде густого сиропа с т. кип. 135—138° (2 мм). Аналогичным образом было проведено еще два опыта. Всего получено 30 г продуктов гидрирования, при стоянии которых выпало 9 г кристаллов чистой γ-формы 1-ацетил-2,5-диметил-4-пиперидола в виде длинных брусочков с т. пл. 86—87° (из бензина с т. кип. 80—100°).

Найдено %: N 8,13; 8,19
$C_9H_{17}O_2N$. Вычислено %: N 8,18

Фенилуретан плавится при 232—233° (из бензола).

Найдено %: N 9,82; 9,76
$C_{16}H_{22}O_3N_2$. Вычислено %: N 9,65

Омыление 1-ацетил-2,5-диметил-4-пиперидола. 5,6 г описанной выше γ-формы 1-ацетил-2,5-диметил-4-пиперидола (т. пл. 86—87°) нагревались на кипящей водяной бане с 70 мл 18%-ной соляной кислоты в течение 30 час. Уксусная и соляная кислоты отогнаны под вакуумом, остаток обработан 50%-ным раствором едкого натра, основание экстрагировано эфиром, высушено поташом и после отгонки эфира перекристаллизовано из бензина (т. кип. 80—100°). Получено 3 г γ-формы 2,5-диметил-4-пиперидола с т. пл. 86—87°, который не дает депрессии температуры плавления с

образцом, полученным при омылении γ-формы 1-бензоил-2,5-диметил-4-пиперидола и описанным выше.

Изомеризация β-формы 2,5-диметил-4-пиперидола. 4 г β-формы 2,5-диметил-4-пиперидола (т. пл. 141—142°) кипятились в растворе изоамилата натрия, приготовленного растворением 7 г натрия в 50 мл изоамилового спирта в течение 43 час. при 180—190°. К горячему раствору прилит равный объем воды, отделившийся слой спирта 6 раз промыт соляной кислотой (1 : 1). Кислые вытяжки объединены с водным слоем, экстрагированы эфиром и упарены до небольшого объема. Выпавший хлористый натрий отфильтрован и промыт соляной кислотой. Маточник, упаренный под вакуумом до густого сиропа, обработан 50%-ным раствором едкого натра, основание экстрагировано эфиром и высушено поташом. После отгонки эфира остаток трижды перекристаллизован из бензина (т. кип. 120—150°). Получено 1,2 г α-формы 2,5-диметил-4-пиперидола, т. пл. 96—98°, который не дает депрессии с описанным выше образцом.

Изомеризация γ-формы 2,5-диметил-4-пиперидола. 4 г γ-формы 2,5-диметил-4-пиперидола (т. пл. 86—87°) кипятились с изоамилатом натрия в течение 46 час. Продукт реакции обработан, как описано в предыдущем опыте. Основание после удаления эфира было перегнано в вакууме и при этом получено 1,1 г сырого продукта с т. кип. 83—84° при 1,5 мм, из которого после трехкратной перекристаллизации из бензина выделено 0,4 г кристаллов α-формы 2,5-диметил-4-пиперидола с т. пл. 96—97°, не давшей депрессии с известным образцом.

α-Форма 1-бензоил-2,5-диметил-4-пиперидола. К 2 г α-формы 2,5-диметил-4-пиперидола (II) (т. пл. 97—98°), растворенных в 6 мл воды, содержащей 0,62 г едкого натра, при охлаждении ледяной водой прилито 2,2 г хлористого бензоила. Смесь энергично встряхивалась до исчезновения запаха хлористого бензоила (30 мин.). Образовавшиеся комочки были растерты, 3 раза промыты водой и высушены в вакуум-эксикаторе. Получено 2,6 г α-формы 1-бензоил-2,5-диметил-4-пиперидола (III) с т. пл. 136—137° (из бензола с бензином в соотношении 7 : 3)

Найдено %: N 6,23
$C_{14}H_{19}O_2N$. Вычислено %: N 6,05

β-Форма 1-бензоил-2,5-диметил-4-пиперидола. При бензоилировании 2 г β-формы 2,5-диметил-4-пиперидола (II) (т. пл. 141—142°) по описанной выше методике получено 2,65 г β-формы 1-бензоил-2,5-диметил-4-пиперидола с т. пл. 134—135° (III) (из бензола с бензином в соотношении 1 : 1).

Найдено %: N 6,01; 6,09
$C_{14}H_{19}O_2N$. Вычислено %: N 6,05

Проба смешения с α-формой (т. пл. 136—137°), полученной в предыдущем опыте, дает депрессию температуры плавления и плавится при 112—116°.

Бензоат α-формы 2,5-диметил-4-пиперидола. Смесь 5 г хлоргидрата α-формы 2,5-диметил-4-пиперидола (т. пл. 222°) и 8 г свежеперегнанного хлористого бензоила нагревалась при 140—150° до прекращения выделения хлористого водорода (~ 1 час). Продукт растворен в воде, несколько раз экстрагирован эфиром и обработан содой. Освободившееся основание растворено в эфире и высушено сульфатом натрия. После отгонки эфира и перегонки остатка в вакууме получено 2,2 г бензоата α-формы 2,5-диметил-4-пиперидола (IV) в виде слегка желтоватой жидкости с т. кип. 164—165° (6 мм); n_D^{20} 1,5240; d_4^{20} 1,0623; найдено *MR* 67,12; вычислено *MR* 66,30.

Найдено %: N 6,16
$C_{14}H_{19}O_2N$. Вычислено %: N 6,05

Пикрат получен сливанием бензоата с насыщенным раствором пикриновой кислоты в метаноле; тонкие иглы с т. пл. 194—195° (из метанола).

Найдено %: N 12,5; 12,4
$C_{20}H_{22}O_9N_4$. Вычислено %: N 12,12

Хлоргидрат получен переосаждением из спирта эфиром; мелкие иголочки с т. пл. 265—266°, умеренно растворимые в воде, легче — в спирте.

Бензоат β-формы 2,5-диметил-4-пиперидола. Смесь 3 г хлоргидрата β-формы 2,5-диметил-4-пиперидола (т. пл. 209—210°) и 3,2 г хлористого бензоила нагревалась при 140—150°, как описано выше. После обычной обработки получено 2,5 г бензоата β-формы 2,5-диметил-4-пиперидола (IV) в виде желтоватой жидкости с т. кип. 166° (7 мм); n_D^{20} 1,5250; d_4^{20} 1,0860; найдено *MR* 66,76; вычислено *MR* 66,30.

Найдено %: N 6,26
$C_{14}H_{19}O_2N$. Вычислено %: N 6,05

Пикрат — длинные крупные иглы, т. пл. 235—236° (из метанола).

Найдено %: N 12,47; 12,29
$C_{20}H_{22}O_9N_4$. Вычислено %: N 12,42

Хлоргидрат — тонкие, свалявшиеся иголочки (из смеси спирта и эфира), т. пл. 167—168,5°; хорошо растворимы в воде и спирте.

Бензоат γ-формы 2,5-диметил-4-пиперидола. Смесь 10 г γ-формы 1-бензоил-2,5-диметил-4-пиперидола (III) (т. пл. 159—160°) и 10 г свежеперегнанного хлористого бензоила нагревалась при 170° до прекращения выделения хлористого водорода. Затем через реакционную массу при той же температуре в течение 2 час. пропускался ток сухого хлористого водорода. Выпавший хлоргидрат после промывки бензолом растворен в небольшом количестве воды и разложен насыщенным раствором соды. Освободившееся основание экстрагировано эфиром, высушено сульфатом натрия и после отгонки эфира перегнано в вакууме. Получено 5,5 г бензоата γ-формы 2,5-диметил-4-пиперидола (IV) в виде бесцветной жидкости с т. кип. 125—126° (1 мм); n_D^{2} 1,5265; d_4^{20} 1,0653; найдено *MR* 67,3; вычислено *MR* 66,3.

Найдено %: N 5,83
$C_{14}H_{19}O_2N$. Вычислено %: N 6,05

Пикрат — мелкие выпуклые розетки, т. пл. 173—174,5° (из метанола).

Найдено %: N 12,13; 12,16
$C_{20}H_{22}O_9N_4$. Вычислено %: N 12,12

Хлоргидрат — мелкие иголочки, т. пл. 253—254° (переосаждением из спирта эфиром), растворимые в воде и спирте.

Бензоат σ-формы 1-бензоил-2,5-диметил-4-пиперидола. Смесь 2 г бензоата σ-формы 2,5-диметил-4-пиперидола (IV), 5 мл 10%-ного едкого натра и 1,8 г свежеперегнанного хлористого бензоила при охлаждении ледяной водой встряхивалась до исчезновения запаха последнего. Загустевшая масса при растирании промыта 10%-ным раствором соды, затем водой и высушена в вакуум-эксикаторе. После трехкратной перекристаллизации из бензина (т. кип. 80—100°) получено 2 г бензоата α-формы 1-бензоил-2,5-диметил-4-пиперидола (VI) в виде крупных брусочков с т. пл. 92—93°.

Найдено %: N 4,14
$C_{21}H_{23}O_3N$. Вычислено %: N 4,15

Бензоат β-формы 1-бензоил-2,5-диметил-4-пиперидола. Из 3 г бензоата β-формы 2,5-диметил-4-пиперидола (IV) по вышеописанной методике получено 4,2 г бензоата β-формы 1-бензоил-2,5-диметил-4-пиперидола (VI) в виде длинных широких пластинок с т. пл. 92—93° (из бензина).

Найдено %: N 4,13
$C_{21}H_{23}O_3N$. Вычислено %: N 4,15

Бензоат γ-формы 1-бензоил-2,5-диметил-4-пиперидола. 3 г γ-формы 1-бензоил-2,5-диметил-4-пиперидола (III) (т. пл. 159—160°) и 5 г хлористого бензоила кипятились в растворе бензола 24 часа. Остаток, полученный после отгонки бензола в вакууме, перекристаллизован из смеси бензола с бензином. В первой порции выпало 0,5 г исходного продукта с т. пл. 159—160°. После небольшого упаривания выпало 2,5 г бензоата γ-формы 1-бензоил-2,5-диметил-4-пиперидола (VI) с т. пл. 117—118° (из бензина с бензолом 7 : 3).

Найдено %: N 4,13; 4,04
$C_{21}H_{23}O_3N$. Вычислено %: N 4,15

Ацетат α-формы 1-бензоил-2,5-диметил-4-пиперидола. Смесь 2 г α-формы 1-бензоил-2,5-диметил-4-пиперидола (III) (т. пл. 136—137°) и 4 г уксусного ангидрида, содержащего 1 каплю концентрированной серной кислоты, нагревалась 7,5 час. при 60°. После отгонки избытка уксусного ангидрида в вакууме продукт промыт насыщенным раствором соды, экстрагирован эфиром, высушен прокаленным сульфатом натрия и разогнан в вакууме. Получено 2,5 г ацетата α-формы 1-бензоил-2,5-диметил-4-пиперидола (V) в виде густого масла с т. кип. 187—189° (2 мм); n_D^{20} 1,5290.

Найдено %: N 5,13
$C_{16}H_{21}O_3N$. Вычислено %: N 5,09

Ацетат β-формы 1-бензоил-2,5-диметил-4-пиперидола. При ацетилировании по описанной выше методике 1,3 г β-формы 1-бензоил-2,5-диметил-4-пиперидола (III) (т. пл. 134—135°) было получено 1,4 г ацетата β-формы 1-бензоил-2,5-диметил-4-пиперидола (V) с т. пл. 125—126° (из бензина).

Найдено %: N 5,24
$C_{16}H_{21}O_3N$. Вычислено %: N 5,09

Ацетат γ-формы 1-бензоил-2,5-диметил-4-пиперидола. 5 г γ-формы 1-бензоил-2,5-диметил-4-пиперидола (III) (т. пл. 159—160°) обработаны 10 г уксусного ангидрида, как описано выше. Получено 5 г ацетата γ-формы 1-бензоил-2,5-диметил-4-пиперидола (V) с т. пл. 92,5—93° (из бензина).

Найдено %: N 5,07; 5,26
$C_{16}H_{21}O_3N$. Вычислено %: N 5,09

α-Форма 1,2,5-триметил-4-пиперидола. Смесь 3,8 г 32%-ного формалина, 2,2 г 90%-ной муравьиной кислоты и 5 г α-формы 2,5-диметил-4-пиперидола (II) (т. пл. 97—98°) кипятилась с обратным холодильником на водяной бане до прекращения выделения углекислого газа (6 час. 20 мин.). Охлажденный раствор обработан твердым едким натром, основание экстрагировано эфиром, высушено прокаленным поташом и разогнано в вакууме. Получено 4,7 г α-формы 1,2,5-триметил-4-пиперидола (VII) с т. кип. 87—89° (4 мм); n_D^{20} 1,4730; d_4^{20} 0,9541; найдено *MR* 42,13;

вычислено MR 42,41. Вещество — мало подвижная жидкость, при стоянии полностью кристаллизующаяся в виде продолговатых листочков с т. пл. 72—73°.

Найдено %: N 9,74
$C_8H_{17}ON$. Вычислено %: N 9,78

Пикрат — мелкие иголочки, сцепленные в звездочки, плавится при 142—143° (из метанола). Хлоргидрат плавится при 195—196° (из спирта осажден эфиром).

β-Форма 1,2,5-триметил-4-пиперидола. Метилированием 5 г β-формы 2,5-диметил-4-пиперидола (II) (т. пл. 141—142°) по описанной выше методике получено 4,3 г β-формы 1,2,5-триметил-4-пиперидола (VII) с т. пл. 77—78°; длинные пластинки, растворимые в воде и органических растворителях.

Найдено %: N 9,77
$C_8H_{17}ON$. Вычислено %: N 9,78

Пикрат — мелкие, свалявшиеся иголочки, т. пл. 181—182°. Хлоргидрат — гигроскопические, расплывающиеся на воздухе кристаллы.

Бензоат α-формы 1,2,5-триметил-4-пиперидола. Смесь 4,5 г хлоргидрата α-формы 1,2,5-триметил-4-пиперидола (т. пл. 196°) и 6 г свежеперегнанного хлористого бензоила нагревалась при 150° до прекращения выделения хлористого водорода (20—30 мин). Охлажденная густая масса растворена в воде и после трехкратного экстрагирования эфиром разложена насыщенным раствором соды. Всплывшее основание трижды экстрагировано эфиром, высушено поташом и перегнано в вакууме. Получено 5,2 г бензоата α-формы 1,2,5-триметил-4-пиперидола (VIII) в виде почти бесцветного масла с т. кип. 135—136° (2 мм); n_D^{20} 1,5170; d_4^{20} 1,0315: найдено MR 72,22; вычислено MR 71,26.

Найдено %: N 5,45
$C_{15}H_{21}O_2N$. Вычислено %: N 5,67

Пикрат — иголочки, т. пл. 199—200° (из метанола)

Найдено %: N 12,26; 12,19
$C_{21}H_{24}O_9N_4$. Вычислено %: N 11,76

Хлоргидрат — крупные иглы, сцепленные в ежики, т. пл. 201—202° (переосаждением из спирта эфиром), хорошо растворимы в воде и спирте.

Бензоат β-формы 1,2,5-триметил-4-пиперидола. Бензоилированием 6 г хлоргидрата β-формы 1,2,5-триметил-4-пиперидола (т. пл. 182°) по описанной выше методике получено 8,5 г бензоата β-формы 1,2,5-триметил-4-пиперидола (VIII) в виде масла с т. кип. 128—130° (2 мм); n_D^{20} 1,5190; d_4^{20} 1,0440; найдено MR 71,8; вычислено MR 71,26.

Найдено %: N 5,9
$C_{15}H_{21}O_2N$. Вычислено %: N 5,67

Пикрат — тонкие иголочки, т. пл. 217—218° (из метанола)

Найдено %: N 12,03; 11,95
$C_{21}H_{24}O_9N_4$. Вычислено %: N 11,76

Хлоргидрат — густая некристаллизующаяся масса.

Бензоат γ-формы 1,2,5-триметил-4-пиперидола. Смесь 4,55 г бензоата γ-формы 2,5-диметил-4-пиперидола (IV), 1,88 г 32%-ного формалина и 1 г 90%-ной муравьиной кислоты нагревалась на кипящей водяной бане до прекращения выделения углекислого газа (40 мин). Продукт промыт содой, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом натрия и перегнан в вакууме. Получено 4,1 г бензоата γ-формы 1,2,5-триметил-4-пиперидола (VIII) в виде бесцветного масла с т. кип. 136—137° (2,5 мм); n_D^{20} 1,5195; d_4^{20} 1,0399; найдено *MR* 72,15; вычислено *MR* 71,26.

Найдено %: N 6,77
$C_{15}H_{21}O_2N$. Вычислено %: N 5,67

Пикрат — мелкие квадратные пластинки, т. пл. 181—182° (из метанола). Хлоргидрат (переосаждением из спирта эфиром) — кристаллы с т. пл. 178—179,5°, хорошо растворимы в воде и спирте.

γ-Форма 1,2,5-триметил-4-пиперидола. Смесь 3,15 г бензоата 1,2,5-триметил-4-пиперидола (VIII) и 40 мл 25%-ной соляной кислоты нагревалась на кипящей водяной бане в течение 2 час. Бензойная кислота отфильтрована, маточник упарен, обработан едким натром; основание экстрагировано эфиром, высушено поташом и перегнано в вакууме. Получено 1,1 г γ-формы 1,2,5-триметил-4-пиперидола (VII) в виде жидкости, т. кип. 88° (6 мм).

Найдено %: N 9,70; 9,71
$C_8H_{17}ON$. Вычислено %: N 9,78

Пикрат — мелкие продолговатые пластинки, т. пл. 167—168° (из метанола).

Найдено %: N 14,94; 14,93
$C_{14}H_{20}O_8N_4$. Вычислено %: N 15,05

Хлоргидрат — гигроскопическая, плохо кристаллизующаяся масса.

Пикраты 2,5-диметил-4-пиперидона (I)*. а) 0,5 г (1 мол.) 2,5-диметил-4-пиперидона и 0,9 г (1 мол.) пикриновой кислоты растворены в 5 мл метанола. После небольшого упаривания и последующего охлаждения выпало 1,04 г пикрата в виде крупных желтых брусочков с т. пл. 168—169°. Из упаренного маточника при стоянии получено дополнительно 0,24 г пикрата с той же температурой плавления. Таким образом, всего получено 1,3 г (93%). Пикрат хорошо растворим в метаноле.

Найдено %: C 43,33; 43,49; H 4,70; 4,63; N 15,85; 15,73
$C_{13}H_{16}O_8N_4$. Вычислено %: C 43,84; H 4,53; N 15,73

При разложении этого пикрата (20 г) водным раствором поташа получен пиперидон (I) с т. кип. 75—76° (8 мм); т. пл. 16—17°; n_D^{20} 1,4656; d_4^{20} 0,9745; найдено *MR* 36,07; вычислено *MR* 35,96. 1,4 г описанного выше пикрата (т. пл. 168—169°) растворены при нагревании в 5 мл метанола и прибавлено 0,5 г (1 мол.) 2,5-диметил-4-пиперидона. Раствор кипятился на водяной бане в течение 10 мин. Из охлажденного раствора выделено 1,4 г (74%) пикрата (желтые иголочки) с т. пл. 137—138°.

б) К холодному раствору 0,9 г (1 мол.) пикриновой кислоты в 5 мл метанола прибавлено 1,0 г (2 мол.) 2,5-диметил-4-пиперидона. Аналогично предыдущему, выделено 1,6 г (84%) пикрата в виде желтых иголочек с т. пл. 137—138°; пикрат трудно растворим в метаноле.

---

* Исследование пикратов 2,5-диметил-4-пиперидона выполнено Г. С. Литвиненко.

Найдено %: C 47,82; 47,88; H 5,50; 5,54; N 15,11; 15,06
$C_{20}H_{29}O_9N_5$. Вычислено %: C 49,68; H 6,05; N 14,49

20 г этого пикрата (т. пл. 137—138°) разложены поташом и при этом получен 2,5-диметил-4-пиперидон с т. кип. 75—76° (8 мм) (n_D^{20} 1,4652; d_4^{20} 0,9767; найдено MR 35,96; вычислено MR 35,96), кристаллизующийся при охлаждении в прекрасные друзы с т. пл. 16—17°. 0,95 г пикрата с т. пл. 137—138° растворены в 7 мл метанола, внесено 0,45 г (1 мол.) пикриновой кислоты и раствор кипятился ~10 мин. При стоянии выпало 0,84 г описанного выше пикрата с т. пл. 168—169° (брусочки).

Диметилкеталь (IX). К горячему насыщенному раствору 80 г (1 мол.) пикриновой кислоты в метаноле осторожно прилито 44 г (1 мол.) 2,5-диметил-4-пиперидона. В процессе приливания пиперидона наблюдалось легкое вскипание метанола. Выпавший при охлаждении пикрат подвергся многократной дробной кристаллизации из метанола, в результате которой получено 48 г описанного выше пикрата с т. пл. 168—169° и 34 г пикрата диметилкеталя (IX) с т. пл. 122—123°.

Найдено %: C 43,70; 43,87; H 5,63; 5,64; N 14,87; 14,9
$C_{15}H_{22}O_9N_4$. Вычислено %: C 44,76; H 5,51; N 13,92

25 г этого пикрата (т. пл. 122—123°) растерты в порошок и прилито 100 мл 25%-ного раствора поташа. После двухчасового встряхивания пикрат калия отфильтрован и дважды промыт водой. Объединенный фильтрат насыщен поташом, свободное основание тщательно экстрагировано эфиром, высушено поташом и перегнано в вакууме. Получено 9,6 г (90%) диметилкеталя (IX) в виде бесцветного масла с т. кип. 81—82° (6 мм); n_D^{20} 1,4595; d_4^{20} 0,9869; найдено MR 47,96; вычислено MR 48,44.

Найдено %: C 61,64; 61,67; H 10,76; 10,79; N 7,73; 7,85
$C_9H_{19}O_2N$. Вычислено %: C 62,43; H 10,98; N 8,09

Гидролиз диметилкеталя (IX). 7,01 г кеталя (IX) [т. кип. 81—82° (6 мм)] нагревались на водяной бане с 50 мл разбавленной соляной кислоты (1 : 1) в течение 5 час., после чего от раствора отогнано 10 мл жидкости, содержащей метанол. Остаток насыщен твердым едким кали, всплывший пиперидон экстрагирован эфиром, высушен поташом и перегнан в вакууме. Получено 4,72 г 2,5-диметил-4-пиперидона с т. кип. 71—72° (5 мм); n_D^{20} 1,4658; d_4^{20} 0,9743, пикрат которого плавился при 168—169° и не дал депрессии с известным образцом. Из водного отгона в количестве 10 мл после высаливания поташом и последующей перегонки получено 0,68 г метанола с т. кип. 63—65°, идентифицированного окислением на раскаленной медной сетке в формальдегид.

Окисление α-, β- и γ-форм 2,5-диметил-4-пиперидола с т. пл. 98, 142 и 87°. 1,8 г α-формы 2,5-диметил-4-пиперидола с т. пл. 97—98° растворены в 34 мл смеси Бекмана, 30 мин. нагревались при 60° и через 20 час. стояния при комнатной температуре обработаны 50%-ным раствором едкого кали. Основание экстрагировано эфиром, высушено поташом и перегнано в вакууме. Получено 0,95 г 2,5-диметил-4-пиперидона с т. кип. 70—71° (5 мм); n_D^{20} 1,4670; d_4^{20} 0,9741; найдено MR 36,17; вычислено MR 35,94. П и к р а т — крупные желтые брусочки, т. пл. 168—169°, не дает депрессии с аналогичным пикратом, полученным из 2,5-диметил-4-пиперидона.

По вышеописанной методике были окислены β- и γ-формы 2,5-диметил-4-пиперидола с температурой плавления, соответственно, 142 и 87°. Полученные при этом пиперидоны давали тот же пикрат с т. пл. 168—169°.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы получения трех стереоизомеров 2,5-диметил-4-пиперидола (II) и описаны многочисленные их производные.

2. Метилированием изомерных пиперидолов (II) получены три стереоизомерных 1,2,5-триметил-4-пиперидола (VII) и описан ряд их производных. Все полученные стереоизомерные бензоаты (IV) и (VII) подвергнуты испытанию на анестезирующее действие.

Институт химических наук
Академии наук Каз. ССР

Поступило
20.X.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и сотр., Изв. АН СССР, ОХН **1948**, № 6, 610, № 5, 493. **1949**.
2. И. Н. Назаров и В. А. Руденко, ЖОХ **22**, 829 (1952).
3. Герм. пат. 95621. (Chem. Zbl. **1898**, I, 1048)
4. C. Harries, Ann. **417**, 178 (1918); А. П. Орехов, Ber. **65**, 726 (1932).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 1

И. Н. НАЗАРОВ, Д. В. СОКОЛОВ и Г. С. ЛИТВИНЕНКО

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ XXX. КОНДЕНСАЦИЯ γ-ПИПЕРИДОНОВ С МУРАВЬИНЫМ, ЩАВЕЛЕВЫМ, УГОЛЬНЫМ И ХЛОРУГОЛЬНЫМ ЭФИРАМИ. СИНТЕЗ АНАЛОГОВ КОКАИНА *

Ставшие в настоящее время легко доступными разнообразные γ-пиперидоны [1] являются важными исходными продуктами для синтеза новых лекарственных веществ — заменителей морфина и кокаина. На основе γ-пиперидонов Назаровым с сотрудниками было синтезировано, в частности, новое обезболивающее вещество — промедол, в несколько раз превышающее активность морфина и имеющее по сравнению с ним ряд других ценных преимуществ (малая токсичность, отсутствие привыкания, отсутствие побочных явлений). К числу важных природных алкалоидов относится также и кокаин, обладающий местным обезболивающим (анестезирующим) действием. Несмотря на наличие большого количества синтетических заменителей кокаина (новокаин, дикаин и др.), проблема изыскания новых эффективных анестезирующих веществ продолжает оставаться актуальной. В этой связи мы решили исследовать сложно-эфирные конденсации γ-пиперидонов (I) с целью получения пиперидонкарбоновых эфиров (II) и их превращения в соответствующие аналоги кокаина (IV):

(I): O; $-CH_3$; N; R → (II): O; $-COOC_2H_5$; $-CH_3$; N; R → (III): H, OH; $-COOC_2H_5$; $-CH_3$; N; R → (IV): $OCOC_6H_5$; $-COOC_2H_5$; $-CH_3$; N; R

Сложно-эфирные конденсации γ-пиперидонов до настоящего времени очень мало исследованы, и по этому вопросу имеются лишь единичные сообщения [2]. Ряд пиперидонкарбоновых эфиров типа (II) был получен циклизацией иминодипропионовых эфиров [3].

При нагревании 1,2,5-триметил-4-пиперидона (V) с диэтилкарбонатом в присутствии металлического натрия в абсолютном ксилоле, при температуре 95—100°, были выделены 1,2,5-триметил-4-пиперидол (VI) (выход ~ 20%), 1,2,5-триметил-4-пиперидилэтил-карбонат (VII) (выход ~ 40%) и ди-(1,2,5-триметил-4-пиперидил)-карбонат (VIII) (выход ~ 15%).

* Статья печатается свыше установленного объема по решению редколлегии.

O, CH_3, CH_3, N, CH_3 (V)

H, OH, CH_3, CH_3, N, CH_3 (VI)

H, $OCOOC_2H_5$, CH_3, CH_3, N, CH_3 (VII)

O—CO—O, CH_3, CH_3, CH_3, CH_3, N, N, CH_3, CH_3 (VIII)

Таким образом, вместо нормальной сложно-эфирной конденсации при этом происходит лишь восстановление пиперидона (V) в стереоизомерную смесь пиперидолов (VI), которые затем реагируют с диэтилкарбонатом и превращаются в угольные эфиры (VII) и (VIII). Строение последних было доказано гидролизом при помощи 22%-ной соляной кислоты в пиперидол (VI), идентифицированный превращением в бензоат (IX), образующийся также в результате реакции переэтерификации при нагревании угольного эфира (VII) с хлористым бензоилом.

$OCOC_6H_5$, CH_3, CH_3, N, CH_3 (IX)

O, CH_3, $COOC_2H_5$, CH_3, N, CH_3 (X)

$OCOOC_2H_5$, CH_3, CH_3, N, CH_3 (XI)

При гидролизе угольного эфира (VII), наряду с пиперидолом (VI), было выделено небольшое количество пиперидона (V), который мог получиться при гидролизе и декарбоксилировании кетоэфира (X), присутствовавшего в качестве примеси. Взаимодействие пиперидона (V) с диэтилкарбонатом в присутствии этилата натрия приводит к образованию лишь пиперидола (VI), а другие продукты в чистом виде выделить при этом затруднительно. Такой же результат получается и при нагревании в присутствии метилата натрия пиперидона (V) с этилформиатом — при этом также происходит лишь восстановление пиперидона (V) в пиперидол (VI) с выходом $\sim$ 35%.

При нагревании пиперидона (V) с металлическим натрием в абсолютном ксилоле легко образуется белый осадок натриевого производного, которое при гидролизе водой дает исходный пиперидон, а при действии хлоругольного эфира образует с выходом $\sim$25% энольный угольный эфир (XI), дающий при гидролизе соляной кислотой пиперидон (V). Попытки осуществить конденсацию пиперидона (V) с диэтилоксалатом (в присутствии натрия и этилата натрия) не увенчались успехом из-за осмоления вещества.

(XII): кольцо пиперидона; O (C-4), CH_3—, —CH_3, N—$COCH_3$

(XIII): O, CH_3—, —$COOC_2H_5$, —CH_3, N—$COCH_3$
т. пл. 65—66°

(XIV): H, OH, CH_3—, —$COOC_2H_5$, —CH_3, N—$COCH_3$
α, т. пл. 101—102°
β, не выделен

(XV): H, OH, CH_3—, —$COOC_2H_5$, —CH_3, N—H
α, т. пл. 115—116°
β, т. пл. 158—159°

(XVI): H, OCOR, CH_3—, —$COOC_2H_5$, —CH_3, N—H
смесь изомеров

(XVII): H, OH, CH_3—, —$COOC_2H_5$, —CH_3, N—CH_3
α, жидкий
β, т. пл. 87—88°

(XVIII): H, $OCOC_6H_5$, CH_3—, —$COOC_2H_5$, —CH_3, N—CH_3
α, жидкий
β, т. пл. 59—60°

(XIX): CH_3—, —$COOC_2H_5$, —CH_3, N—CH_3

Совершенно иные результаты получаются при конденсации угольного, муравьиного и щавелевого эфиров с 1-ацетил-2,5-диметил-4-пиперидоном (XII). Как и в случае алициклических кетонов, все эти конденсации проходят нормально с выходом 60—70%, что является следствием нейтрализации основных свойств аминного азота в результате ацилирования.

При конденсации 1-ацетил-2,5-диметил-4-пиперидона (XII) с диэтилкарбонатом в присутствии металлического натрия или этилата натрия получен 1-ацетил-2,5-диметил-3-карбэтокси-4-пиперидон (XIII), при гидрировании которого с никелевым катализатором образуется смесь пространственных изомеров 1-ацетил-2,5-диметил-3-карбэтокси-4-пиперидола (XIV). Последнее соединение имеет четыре асимметрических атома углерода и может существовать в виде восьми рацематов. Нам удалось выделить из стереоизомерной смеси ацетилпиперидолов (XIV) лишь один индивидуальный α-изомер с т. пл. 101—102°.

При нагревании смеси стереоизомерных ацетилпиперидолов (XIV) с соляной кислотой или хлористым водородом в абсолютном спирте происходит отщепление ацетильной группы и при этом образуется смесь пространственных изомеров 2,5-диметил-3-карбэтокси-4-пиперидола (XV), из которой были выделены два индивидуальных изомера с т. пл. 115—116° и 158—159°. Низкоплавкий α-изомер с т. пл. 115—116° был получен также деацетилированием α-изомера ацетилпиперидола (XIV) с т. пл. 101—102°. Метилированием индивидуальных α- и β-изомеров пиперидола (XV) при помощи формалина и муравьиной кислоты были получены α- и β-изомеры 1,2,5-триметил-3-карбэтокси-4-пиперидола (XVII), которые

при нагревании с хлористым бензоилом превращались в индивидуальные α- и β-изомеры бензоатов (XVIII).

Кристаллический β-изомер (XVII) (т. пл. 87—88°) бензоилируется более гладко, почти с количественным выходом, в то время как жидкий α-изомер (XVII) при этом частично дегидратируется в непредельный эфир (XIX). Различное поведение α- и β-изомеров пиперидола (XVII) в реакции бензоилирования объясняется, по всей вероятности, различным пространственным расположением гидроксильных групп.

При бензоилировании 1-ацетил-2,5-диметил-3-карбэтокси-4-пиперидола (XIV) хлористым бензоилом с последующим отщеплением ацетильной группы хлористым водородом были получены в виде смеси стереоизомеров бензоат 2,5-диметил-3-карбэтокси-4-пиперидола (XVI, $R = C_6H_5$) и отвечающий ему ацетат (XVI, $R = CH_3$). Последний образовался в результате переноса ацетильной группы от азота к кислороду в процессе реакции бензоилирования.

Пиперидиновый кетоэфир (XIII) дает интенсивное красное окрашивание с хлорным железом, а при гидролизе соляной кислотой превращается в 2,5-диметил-4-пиперидон в результате отщепления карбоксильной и ацетильной групп.

(XX) (XXI) (XXII) (XXIII)

При конденсации 1-ацетил-2,5-диметил-4-пиперидола (XII) с этилформиатом, под влиянием этилата натрия в растворе сухого бензола, получено с выходом 68% кристаллическое формильное производное (XX) (энольная оксиметиленовая форма), дающее интенсивное красное окрашивание с хлорным железом, а при действии 2,4-динитрофенилгидразина образующее пиразоловое производное (XXI). При конденсации в тех же условиях 1-ацетил-2,5-диметил-4-пиперидона (XII) с диэтилоксалатом получается с выходом до 70% кристаллический лактон (XXIII), образующийся в результате циклизации оксалильного производного (XXII). Лактон (XXIII) при нагревании со спиртом обратно превращается в маслообразное оксалильное производное (XXII), но выделить последнее в чистом виде не удается, так как при нагревании это соединение легко отщепляет спирт и превращается в лактон (XXIII).

Таким образом, поведение пиперидонового оксалильного производного (XXII) сильно отличается от поведения оксалильных производных алициклических кетонов, являющихся значительно более устойчивыми.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этилат натрия готовился растворением металлического натрия в 20-кратном количестве абсолютного спирта. Избыток спирта отгонялся на сплаве Вуда вначале без вакуума, затем в небольшом вакууме. Когда у стенок колбы начиналось образование корочки этилата натрия (что на-

ступало обычно после отгонки ~ 2/3 спирта), включался полный вакуум водоструйного насоса. После отгонки всего спирта этилат выдерживался в вакууме 10—15 мм при 150—155° еще 30 мин. и охлаждался. Застывшая твердая пена свободного от спирта этилата натрия раздавливалась стеклянной палочкой и энергичным встряхиванием закрытой колбы превращалась в порошок. 2,5-Диметил-4-пиперидон получался из диметилвинилэтинилкарбинола, как описано ранее [1]; т. кип. 70—71° (5 мм); n_D^{20} 1,4670. Ацетил-2,5-диметил-4-пиперидон готовился ацтилированием 2,5-диметил-4-пиперидона, как описано в предыдущем сообщении [4]; т. кип. 110—112° (1 мм); n_D^{20} 1,4913. 1,2,5-Триметил-4-пиперидон готовился из диметилвинилэтинилкарбинола, как описано ранее [1]; т. кип. 71—72° (10 мм); n_D^{20} 1,4595. Ni-катализатор готовился следующим образом [5]: 10 г порошкообразного никельалюминиевого сплава вносились в течение 30 мин. небольшими порциями, при температуре 50° и энергичном перемешивании, в раствор 12,8 г едкого натра в 50 мл воды. Катализатор выдерживался при этой температуре еще 50 мин., после чего щелочь отмывалась дестиллированной водой до нейтральной реакции на лакмус. Катализатор промывался несколько раз 96%-ным спиртом, а затем абсолютным спиртом.

Конденсация 1,2,5-триметил-4-пиперидона с диэтилкарбонатом. а) В колбу, содержащую 200 мл абсолютного ксилола и 9 г расплавленного нагреванием на водяной бане металлического натрия, прилита в течение 20 мин. при перемешивании смесь 42 г 1,2,5-триметил-4-пиперидона (V) и 71 г сухого диэтилкарбоната (т. кип. 124—125°). С момента приливания смеси нагревание прекращалось, так как температура 96—98° поддерживалась за счет теплоты реакции. Растворение металлического натрия закончилось через 15 мин. после окончания приливания пиперидона, после чего реакционная масса дополнительно перемешивалась 10 мин. при 94—96°. Продукт после отгонки растворителя гидролизован ледяной водой (100 мл), насыщен углекислым газом, затем поташом, всплывшее основание экстрагировано эфиром, высушено сульфатом натрия и многократно разогнано в вакууме. Получено 8 г 1, 2,5-триметил-4-пиперидола (VI) с т. кип. 61—63° (1 мм); n_D^{20} 1,4749; d_4^{20} 0,9540, который был превращен, как описано в предыдущем сообщении [4], в бензоат (IX) с т. кип. 136—138° (1 мм); n_D^{20} 1,5170; d_4^{20} 1,031. Из полученной изомерной смеси бензоатов выделен пикрат β-формы бензоата 1,2,5-триметил-4-пиперидола с т. пл. 216—218°, не давший депрессии с известным образцом. Кроме пиперидола (VI), в этом опыте было выделено 6 г дипиперидилового эфира угольной кислоты (VIII) в виде густого желтоватого масла с т. кип. 129—131°(1 мм); n_D^{20} 1,4836; d_4^{20} 1,018; найдено *MR* 87,65; вычислено *MR* 87,51.

Найдено %: N 8,72; 8,84
$C_{17}H_{32}O_3N_2$. Вычислено %: N 8,97

При гидролизе этого эфира (4,6 г) нагреванием на кипящей водяной бане с 22%-ной соляной кислотой (100 мм) в течение 15 час. был получен 1,2,5-триметил-4-пиперидол (2,1 г) с т. кип. 61—62° (1 мм); n_D^{20} 1,4756; d_4^{20} 0,9547.

Найдено %: N 10,14
$C_8H_{17}ON$. Вычислено %: N 9,79

Пикрат дипиперидилкарбоната (VIII) плавился при 215—216° (из метанола):

Найдено %: N 12,64; 12,82
$C_{13}H_{35}O_{10}N_5$. Вычислено %: N 19,94

В описанном опыте было получено также 10 г промежуточных фракций и 9 г смолы.

б) К 2,3 г натрия, расплавленного в 80 мл абсолютного ксилола, прилито 17,6 г 1,2,5-триметил-4-пиперидона. Смесь нагревалась 30 мин. при 100° (до полного растворения натрия), после чего прилито 24 г диэтилкарбоната и нагревание прекращено. Через 30 мин. смесь при охлаждении подкислена разбавленной соляной кислотой (1 : 1), водный слой насыщен поташом, основание экстрагировано эфиром и высушено сульфатом натрия. После отгонки эфира получено 22 г темнокрасного масла. В аналогичных условиях проведено еще 3 конденсации. Объединенный сырой продукт (86 г) многократно разогнан в вакууме. При этом выделено 3 г 1,2,5-триметил-4-пиперидола (VI) с т. кип. 62—63° (1 мм); n_D^{20} 1,4751; d_4^{20} 0,9562; 10 г описанного выше дипиперидилового эфира угольной кислоты (VIII) с т. кип. 129—131° (1 мм); n_D^{20} 1,4840; d_4^{20} 1,019, давшего при гидролизе соляной кислотой 1,2,5-триметил-4-пиперидол, и, кроме того, получено 33 г 1,2,5-триметил-4-пиперидилэтилкарбоната (VII) в виде бесцветной подвижной жидкости с т. кип. 82—84° (1 мм); n_D^{20} 1,4547; d_4^{20} 1, 1005; найдено *MR* 57,99; вычислено *MR* 58,02.

Найдено %: N 6,88; 6,94
$C_{11}H_{21}O_3N$. Вычислено %: N 6,51

При нагревании этого эфира с хлористым бензоилом (2 часа при 165—170°) в результате переэтерификации получен бензоат 1,2,5-триметил-4-пиперидола (IX) с т. кип. 137—139° (1 мм); n_D^{20} 1,5145; d_4^{20} 1,041, идентифицированный выделением пикрата β-формы с т. пл. 216—217° и пробой смешения с известным образцом.

При гидролизе эфира (VII) кипячением с 22%-ной соляной кислотой получен 1,2,5-триметил-4-пиперидол с т. кип. 91—93° (5 мм); n_D^{20} 1,4748 и незначительное количество 1,2,5-триметил-4-пиперидона (V), идентифицированого получением пикрата с т. пл. 168—169° и пробой смешения с известным образцом.

в) К сухому порошкообразному этилату натрия, полученному из 9,2 г натрия, прилито 100 мл абсолютного ксилола и при температуре 90° добавлено 28,6 г 1,2,5-триметил-4-пиперидона. После 10-минутного перемешивания к смеси прилито 47 г сухого диэтилкарбоната. Через 15 мин. от пожелтевшей реакционной смеси отогнан в вакууме ксилол, остаток разложен льдом (80 г), насыщен углекислотой и затем поташом; всплывшее красное масло высушено сульфатом натрия и трижды разогнано в вакууме. Получено 6,3 г 1,2,5-триметил-4-пиперидола с т. кип. 59—60° (0,8 мм); n_D^{20} 1,4750; d_4^{20} 0,9566.

Найдено %: N 9,92; 9,76
$C_8H_{17}ON$. Вычислено %: N 9,79

Кроме пиперидола (VI), в этом опыте было получено 6 г высших фракций и 9,4 г смолы.

г) Конденсация с этилатом натрия была проведена также при комнатной температуре (стояние в течение 3 дней). При этом из 14 г 1,2,5-триметил-4-пиперидона, 24 г диэтилкарбоната и 27 г сухого этилата натрия (9,2 г натрия) получено 5,2 г 1,2,5-триметил-4-пиперидола (VI) с т. кип. 99—101° (9 мм); n_D^{20} 1,4748 и 4,5 г смолы Полученный пиперидол (V) идентифицирован превращением в бензоат (IX) и выделением пикрата β-формы с т. пл. 216—218°, не давшего депрессии температуры плавления с известным образцом.

Получение 1,2,5-триметил-4-пиперидоннатрия и его гидролиз. К 2,3 г натрия расплавленного в 50 мл абсолютного толуола, при энергичном перемешивании при 97—100° прилито в течение часа 14 г 1,2,5-триметил-4-пиперидона, растворенного в 20 мл абсолютного толуола. Растворени

натрия закончилось через 10 мин. после приливания всего пиперидона. Образовавшийся белый осадок пиперидоннатрия гидролизован при охлаждении водой (30 мл), водный слой насыщен поташом, продукт экстрагирован толуолом, высушен поташом и разогнан в вакууме. Получено 9,6 г исходного 1,2,5-триметил-4-пиперидона (V) с т. кип. 88—89° (20 мм); n_D^{20} 1,4587; пикрат его плавился при 168—169° и не дал депрессии с пикратом исходного пиперидона.

Конденсация 1,2,5-триметил-4-пиперидона с этилформиатом. К нагретой до кипения суспензии сухого метилата натрия (из 9,2 г натрия) в 100 мл абсолютного бензола прилито 32 г сухого этилформиата (т. кип. 54—55°) и 28 г 1,2,5-триметил-4-пиперидона в растворе 30 мл абсолютного бензола. После двухчасового кипячения смеси растворитель отогнан в вакууме, коричневый остаток растворен в 75 мл 15%-ной соляной кислоты, раствор насыщен поташом, продукт экстрагирован эфиром, высушен сульфатом натрия и разогнан в вакууме. Получено 9 г 1,2,5-триметил-4-пиперидола (VI) с т. кип. 49—51° (0,5 мм); n_D^{20} 1,4749; d_4^{20} 0,9540; найдено *MR* 40,29; вычислено *MR* 40,42.

Найдено %: N 10,19; 10,04
$C_8H_{17}ON$. Вычислено %: N 9,79

Полученный 1,2,5-триметил-4-пиперидол (VI) был идентифицирован превращением его в бензоат (IX) с т. кип. 120—121° (0,5 мм); n_D^{20} 1,5180; d_4^{20} 1,031 и выделением из этой смеси стереоизомерных бензоатов пикрата β-формы с т. пл. 216—218°, не давшего депрессии с известным образцом. Кроме пиперидола (VI), в этом опыте получено 8,5 г промежуточных фракций и 4,5 г смолы. При проведении этой конденсации на холоду пиперидола (VI) не образуется. Продукт реакции представляет собой красное масло, не кристаллизующееся и не перегоняющееся без разложения при давлении 1 мм рт. ст. С хлорным железом масло дает интенсивное красное окрашивание.

Конденсация 1,2,5-триметил-4-пиперидона с этиловым эфиром хлоругольной кислоты. К охлажденной суспензии пиперидоннатрия в толуоле, полученной, как описано выше, из 14 г 1,2,5-триметил-4-пиперидона и 2,3 г натрия, при энергичном перемешивании при 10—12° прилито по каплям в течение 30 мин. 11 г свежеперегнанного этилового эфира хлоругольной кислоты в 10 мл сухого толуола. Через 30 мин. образовавшийся хлористый натрий отмыт водой, продукт экстрагирован толуолом и после сушки сульфатом натрия и отгонки толуола трижды разогнан в вакууме. Выделено 6,3 г этилкарбоната 1,2,5-триметил-Δ^3-4-тетрагидропиридин-4-ола (XI) в виде бесцветной подвижной жидкости с т. кип. 73—76° (1 мм); n_D^{20} 1,4640; d_4^{20} 1,019; найдено *MR* 57,67; вычислено *MR* 57,55.

Найдено %: N 6,85; 6,78
$C_{11}H_{19}O_3N$. Вычислено %: N 6,57

Кроме того, в опыте выделено 1 г исходного 1,2,5-триметил-4-пиперидона (идентифицирован по пикрату), 5 г промежуточных фракций и 2 г смолы. Пикрат эфира (XI) плавится при 143—144° (из метанола):

Найдено %: N 12,90; 12,84
$C_{17}H_{22}O_{10}N_4$. Вычислено %: N 12,67

5,3 г эфира (XI) и 100 мл 22%-ной соляной кислоты нагревались на кипящей водяной бане в течение 10 час. После обычной обработки получено 1,6 г 1,2,5-триметил-4-пиперидона (V) с т. кип. 64—65° (5 мм); n_D^{20} 1,4590, пикрат которого плавился при 168,5—169° и не дал депрессии с известным образцом.

Конденсация 1-ацетил-2,5-диметил 4-пиперидона с диэтилкарбонатом. а) Смесь 25,4 г (0,15 мол.) 1-ацетил-2,5-диметил-4-пиперидона (XII), 35,4 г (0,3 мол.) высушенного над металлическим натрием диэтилкарбоната (т. кип. 125—126°) и 4,5 г натрия нагрета в колбе с механической мешалкой и обратным холодильником, закрытым хлоркальциевой трубкой, до плавления металлического натрия (100°). При этом началась экзотермическая реакция, сопровождающаяся вспениванием. Через 30 мин. реакционная смесь охлаждена, гидролизована водой (~ 30 мл) и подкислена соляной кислотой. Продукт экстрагирован бензолом, высушен сульфатом натрия и после отгонки растворителя дважды разогнан в вакууме. Выделено 12 г (33%) 1-ацетил-2,5-диметил-3-карбэтокси-4-пиперидона (XIII) в виде густого бесцветного масла с т. кип. 136—138° (1,5 мм); n_D^{20} 1,4975; d_4^{20} 1,1245; найдено MR 62,75; вычислено MR для кетоформы 61,04; для энольной формы 62,08.

Найдено %: N 5,67; 5,98
$C_{12}H_{19}O_4N$. Вычислено %: N 5,81

Со спиртовым раствором хлорного железа продукт конденсации дает интенсивное красное окрашивание. В процессе конденсации происходит сильное осмоление: после разгонок осталось 13,9 г смолы. При меньшем избытке диэтилкарбоната (20%) выход снижается до 16%.

б) Смесь 25,4 г 1-ацетил-2,5-диметил-4-пиперидона, 35,4 г диэтилкарбоната и порошкообразного этилата натрия, полученного из 6,9 г натрия, перемешивалась при температуре 90° в течение 40 мин. Продукт гидролизован водой (40 мл), подкислен концентрированной соляной кислотой, насыщен поваренной солью, экстрагирован бензолом, высушен сульфатом натрия и разогнан в вакууме. Выделено 13,2 г (36,5%) описанного выше 1-ацетил-2,5-диметил-3-карбэтокси-4-пиперидона (XIII) с т. кип. 141—142° (1,7 мм); n_D^{20} 1,4982; d_4^{20}1,1243.

Найдено %: N 6,29; 6,23
$C_{12}H_{19}O_4N$. Вычислено %: N 5,81

В колбе осталось 11,2 г смолы. При понижении температуры конденсации выход последовательно увеличивается: при 80° он составляет 42%: при 60° — 46%, при комнатной температуре (15—20°) — 54%. При меньшем избытке диэтилкарбоната (30%) выход при комнатной температуре снижается до 46%. Наилучший выход — 55% получен при проведении конденсации, как описано ниже.

в) Смесь 25,4 г 1-ацетил-2,5-диметил-4-пиперидона, 35,4 г сухого диэтилкарбоната и порошкообразного этилата натрия, полученного из 4,6 г натрия, выдерживалась в закрытой колбе при 15—20° в течение 10 дней. Продукт обработан, как описано выше. Получено 20 г (55%) 1-ацетил-2,5-диметил 3-карбэтокси-4-пиперидона (XIII) с т. кип. 134—136° (1 мм); n_D^{20} 1,4938. При длительном стоянии продукт закристаллизовался: при перекристаллизации из петролейного эфира выпадает в виде игл, перегруппировывающихся в крупные брусочки, с т. пл. 65—66°.

Найдено %: N 6,07; 5,77
$C_{12}H_{19}O_4N$. Вычислено %: N 5,81

Гидролиз 1-ацетил-2,5-диметил-3-карбэтокси-4-пиперидона. Смесь 8,1 г 1-ацетил-2,5-диметил-3-карбэтокси-4-пиперидона [т. кип. 134—136° (1 мм)] и 100 мл 22%-ной соляной кислоты нагревалась на кипящей водяной бане в течение 32 час. Соляная кислота отогнана в вакууме, остаток растворен в воде, водный раствор насыщен поташом, основание экстрагировано эфиром, высушено поташом и перегнано в вакууме. Получено

2,5 г 2,5-диметил-4-пиперидона с т. кип. 72—73° (6 мм); n_D^{20} 1,4670. Пикрат плавился при 168—169° и не дал депрессии с пикратом известного 2,5-диметил-4-пиперидона.

Гидрирование 1-ацетил-2,5-диметил-3-карбэтокси-4-пиперидона. В раствор 16 г 1-ацетил-2,5-диметил-3-карбэтокси-4-пиперидона [т. кип. 134—136° (1 мм)] в 80 мл абсолютного спирта внесено ~ 5 г никелевого катализатора. При встряхивании в течение 14 час. поглотилось 1,65 л водорода против 1,66 л, требуемых по теории. Раствор не дает окрашивания с хлорным железом. Продукт гидрирования после отсасывания катализатора и отгонки спирта разогнан в вакууме. Получено:

Фр. I, т. кип. 151—156° (1 мм), 2,5 г
Фр. II, т. кип. 156—161° (1 мм), 5,7 г
Фр. III, т. кип. 161—170° (1 мм), 5,9 г

Все три фракции представляют собой смесь пространственных изомеров 1-ацетил-2,5-диметил-3-карбэтокси-4-пиперидола (XIV).

Фр. I, т. кип. 151—156° (1 мм); n_D^{20} 1,4402; d_D^{20} 1,105; найдено *MR* 63,58; вычислено *MR* 62,55.

Найдено %: N 6,00; 6,06
$C_{12}H_{21}O_4N$. Вычислено %: N 5,76

Фр. II, т. кип. 156—161° (1 мм); n_D^{20} 1,4902; d_4^{20} 1,1185; найдено *MR* 62,85; вычислено *MR* 62,55.

Найдено %: N 5,90
$C_{12}H_{21}O_4N$. Вычислено %: N 5,76

При длительном стоянии эта фракция частично закристаллизовалась. Кристаллы отделены и перекристаллизованы из петролейного эфира. Получено 1,6 г 1-ацетил-2,5-диметил-3-карбэтокси-4-пиперидола с т. пл. 101—102°.

Найдено %: N 5,80; 5,92
$C_{12}H_{21}O_4N$. Вычислено %: N 5,76

Фр. III, т. кип. 161—170° (1 мм); n_D^{20} 1,4892; d_4^{20} 1,125; найдено *MR* 62,38; вычислено *MR* 62,55.

Найдено %: N 5,57; 5,95
$C_{12}H_{21}O_4N$. Вычислено %: N 5,76

2,5-Диметил-3-карбэтокси-4-пиперидол. а) Смесь изомеров 1-ацетил-2,5-диметил-3-карбэтокси-4-пиперидола, полученная, как описано выше, гидрированием 14,6 г 1-ацетил-2,5-диметил-3-карбэтокси-4-пиперидона (XIII) с Ni-катализатором, растворена в 150 мл абсолютного спирта, раствор насыщен сухим хлористым водородом и кипятился с обратным холодильником 28 час. Растворитель отогнан, остаток высушен в вакууме, снова растворен в 150 мл абсолютного спирта, насыщен сухим хлористым водородом и кипятился с обратным холодильником 10 час. После отгонки спирта остаток хлоргидрата растворен в воде (30 мл), промыт бензолом, разложен поташом и экстрагирован эфиром. Выпавший при экстракции нерастворимый в эфире высокоплавкий β-изомер 2,5-диметил-3-карбэтокси-4-пиперидола (XV) перекристаллизован из сухого бензола. Получено 3,4 г вещества в виде листочков с т. пл. 158—159°.

Найдено %: N 7,10; 7,28
$C_{10}H_{19}O_3N$. Вычислено %: N 6,92

Найдено: *M* 200,5; 200,4; (титрованием с метилоранжем, 0,1 *N* HCl)
Вычислено: *M* 201,3

Пикрат — желтые шестигранные пластинки с т. пл. 204—205° (из абсолютного спирта):

Найдено %: C 45,07; 44,93; H 5,18; 5,24; N 12,60; 12,52
$C_{16}H_{22}O_{10}N_4$. Вычислено %: C 44,65; H 5,15; N 13,03

Хлоргидрат — бесцветные чешуйки с т. пл. 198—199° (переосаждением из спирта эфиром).

Эфирный экстракт, полученный после отделения кристаллов с т. пл. 158—159°, высушен сульфатом натрия и растворитель отогнан. Так как оставшееся масло при перегонке в вакууме показало сильно растянутую температуру кипения [103—180° (1, 5 мм)], то оно снова было подвергнуто двукратному кипячению в безводном спиртовом растворе хлористого водорода в течение 36 и 17 час. К полученному после обычной обработки маслу (3,7 г) прибавлено тройное количество сухого эфира. Выпавшие при стоянии кристаллы (2,1 г) перекристаллизованы из сухого бензола и таким образом выделено 1,2 г низкоплавкого α-изомера 2,5-диметил-3-карбэтокси-4-пиперидола (XV) в виде очень мелких свалявшихся иголочек с т. пл. 115—116°.

Найдено %: N 7,14; 6,77
$C_{10}H_{19}O_3N$. Вычислено %: N 6,92
Найдено: *M* 200,3; 200,1
Вычислено: *M* 201,3

Продукт хорошо растворяется в обычных органических растворителях, плохо — в петролейном эфире. Перекристаллизовывается с трудом вследствие легкости образования пересыщенных растворов.

Пикрат — друзы с т. пл. 142—143° (из смеси спирта с петролейным эфиром).

Найдено %: N 12,75; 12,84
$C_{16}H_{22}O_{10}N_4$. Вычислено %: N 13,03

Хлоргидрат — мелкие кристаллы с т. пл. 185—186° (переосаждением из спирта эфиром).

В описанном опыте выделено также 2 г исходного 1-ацетил-2,5-диметил-3-карбэтокси-4-пиперидола с т. кип. 145—163° (1 мм); n_D^{20} 1,4902; d_4^{20} 1,118.

б) 16,2 г смеси изомеров 1-ацетил-2,5-диметил-3-карбэтокси-4 пиперидола, полученной гидрированием 1-ацетил-2,5-диметил-3-карбэтокси-4-пиперидона с Ni-катализатором, растворены в 400 мл 10%-ной соляной кислоты и нагревались на кипящей водяной бане 60 час. Продукт омыления после полной отгонки соляной кислоты в вакууме растворен в 150 мл абсолютного спирта и раствор кипятился в присутствии хлористого водорода в течение 16 час. с целью этерификации карбоксильной группы. Спирт отогнан, остаток обработан поташом и основание экстрагировано эфиром. Выпавший при этом продукт отделен и перекристаллизован из сухого бензола. Получено 3,2 г нерастворимого в эфире высокоплавкого β-изомера 2,5-диметил-3-карбэтокси-4-пиперидона (XV) с т. пл. 158—159°. После удаления эфира от эфирного экстракта и кристаллизации остатка из сухого бензола получено 2,3 г низкоплавкого α-изомера 2,5-диметил-3-карбэтокси-4-пиперидола (XV) с т. пл. 115—116°.

в) 1,4 г кристаллического изомера 1-ацетил-2,5-диметил-3-карбэтокси-4-пиперидола (т. пл. 101—102°) растворены в 100 мл абсолютного спирта, раствор насыщен сухим хлористым водородом и кипятился с обратным холодильником в течение 30 час. После обычной обработки получено 0,6 г низкоплавкого α-изомера 2,5-диметил-3-карбэтокси-4-пиперидола (XV) с т. пл. 115—116°. Кроме того, вернулось 0,6 г исходного вещества с т. пл. 101—102°.

При восстановлении 1-ацетил-2,5-диметил-3-карбэтокси-4-пиперидона (16,5 г) 2,5%-ной амальгамой натрия (750 г) в растворе 45%-ного водного спирта (150 мл), с последующим отщеплением ацетильной группы нагреванием с хлористым водородом в абсолютном спирте, было получено 1,4 г высокоплавкого β-изомера 2,5-диметил-3-карбэтокси-4-пиперидола с т. пл. 158—159° и 5 г смеси изомеров с т. кип. 103—122° (1,5 мм), из которой выделено 0,8 г низкоплавкого α-изомера с т. пл. 115—116°.

Ацетат и бензоат 2,5-диметил-3-карбэтокси-4-пиперидола. 14,3 г смеси изомеров 1-ацетил-2,5-диметил-3-карбэтокси-4-пиперидола, полученной гидрированием 1-ацетил-2,5-диметил-3-карбэтокси-4-пиперидона с Ni-катализатором и 10 г свежеперегнанного хлористого бензоила, нагревались 15 мин. при 170° до прекращения выделения хлористого водорода. Затем через реакционную смесь пропускался ток сухого хлористого водорода в течение часа при 160°. Продукт растворен в воде, промыт бензолом и обработан поташом. Основание экстрагировано бензолом, высушено сульфатом натрия и разогнано в вакууме. Получено 1,5 г уксусного эфира 2,5-диметил-3-карбэтокси-4-пиперидола (XVI, R = CH_3) с т. кип. 100—102° (1 мм); n_D^{20} 1,4610: d_4^{20} 1,065; найдено *MR* 62,82; вычислено *MR* 62,32.

Найдено %: N 6,18; 6,14
$C_{12}H_{21}O_4N$. Вычислено %: N 5,76

Кроме того, получено 0,9 г бензойного эфира 2,5-диметил-3-карбэтокси-4-пиперидола (XVI, R =C_6H_5) с т. кип. 160—164° (1 мм); n_D^{20} 1,5123; d_4^{20} 1,1145; найдено *MR* 82,16; вычислено *MR* 81,81.

Найдено %: N 4,97; 4,90
$C_{17}H_{23}O_4N$. Вычислено %: N 4,59

Оба эфира представляют собой смеси пространственных изомеров и дают маслообразные пикраты и хлоргидраты.

1,2,5-Триметил-3-карбэтокси-4-пиперидол (XVII) (α-изомер). Смесь 4,4 г низкоплавкого α-изомера 2,5-диметил-3-карбэтокси-4-пиперидола (т. пл. 115—116°), 3,4 г 29%-ного формалина и 1,4 г 90%-ной муравьиной кислоты нагревалась на кипящей водяной бане до прекращения выделения углекислого газа (40 мин.). Охлажденный раствор обработан поташом, основание экстрагировано эфиром, высушено сульфатом магния и перегнано в вакууме. Получено 4,3 г α-изомера 1,2,5-триметил-3-карбэтокси-4-пиперидола (XVII) с т. кип. 112—113°(1 мм); n_D^{20} 1,4778; d_4^{20} 1,0528; найдено *MR* 57,86; вычислено *MR* 57,93.

Найдено %: C 62,02; 61,98; H 9,99; 10,04; N 6,58; 6,52
$C_{11}H_{21}O_3N$. Вычислено %: C 61,36; H 9,83; N 6,51

Найдено: *M* 215,4; 214,5 (титрованием)
Вычислено: *M* 215

П и к р а т — желтые брусочки с т. пл. 141—142° (из абсолютного спирта):

Найдено %: N 12,83; 12,31
$C_{17}H_{24}O_{10}N_4$. Вычислено %: N 12,61

Х л о р г и д р а т — бесцветные звездочки с т. пл. 151—152° (переосаждением из спирта эфиром).

Бензойный эфир 1,2,5-триметил-3-карбэтокси-4-пиперидола (α-изомер) и 1,2,5-триметил-3-карбэтокси-Δ³-тетрагидропиридин (XIX). 3,6 г описанного выше хлоргидрата α-изомера 1,2,5-триметил-3-карбэтокси-4-пиперидола (т. пл. 151—152°) и 6,1 г свежеперегнанного хлористого бензоила нагревались при 160° до прекращения выделения хло-

ристого водорода (30 мин.). Избыток хлористого бензоила отогнан в вакууме, остаток растворен в воде, промыт эфиром и обработан поташом. Основание экстрагировано эфиром, высушено сульфатом магния и разогнано в вакууме. Получено 0,7 г 1,2,5-триметил-3-карбэтокси-Δ^3-тетрагидропиридина (XIX) в виде слегка желтоватого подвижного масла с т. кип. 109—110° (8 мм); n_D^{20} 1,4765; d_4^{20} 0,9940; найдено *MR* 56,02; вычислено *MR* 55,94.

Найдено %: N 7,15; 7,16
$C_{11}H_{19}O_2N$. Вычислено %: N 7,10

Найдено: *M* 201,4; 202,3 (титрованием)
Вычислено: *M* 197,3

Пикрат — некристаллизующееся масло, хлоргидрат — бесцветные звездочки с т. пл. 137—138° (осаждением из спирта эфиром). Кроме того, получено 2 г бензойного эфира 1,2,5-триметил-3-карбэтокси-4-пиперидола (XVIII) (α-изомер) в виде зеленоватого масла с т. кип. 167—170° (2 мм); n_D^{20} 1,5105; d_4^{20} 1,0873; найдено *MR* 87,97; вычислено *MR* 86,78.

Найдено %: N 4,78; 4,55
$C_{18}H_{25}O_4N$. Вычислено %: N 4,39

Пикрат — желтые пластинки с т. пл. 184—185° (из абсолютного спирта).

Найдено %: N 10,34; 9,97
$C_{24}H_{28}O_{11}N_4$. Вычислено %: N 10,22

Хлоргидрат — бесцветные тонкие листочки с т. пл. 185—186° (высаживанием из спирта эфиром).

1,2,5-Триметил-3-карбэтокси-4-пиперидол (β-изомер). 4,1 г высокоплавкого β-изомера 2,5-диметил-3-карбэтокси-4-пиперидола (т. пл. 158—159°) метилировались формалином и муравьиной кислотой, как описано выше. После отгонки эфира и перекристаллизации остатка из бензина (т. кип. 80—90°) получено 3,8 г (88%) β-изомера 1,2,5-триметил-3-карбэтокси-4-пиперидола (XVII) с т. пл. 87—88°.

Найдено %:	C 61,72; 61,77;	H 9,96; 10,05	N 6,53; 6,49
$C_{11}H_{21}O_3N$. Вычислено %:	C 61,36;	H 9,83;	N 6,51

Найдено: *M* 215,2; 215,1 (титрованием)
Вычислено: *M* 215

Пикрат — желтые иглы с т. пл. 168—169° (из абсолютного спирта).

Найдено %: N 12,46; 12,51
$C_{17}H_{24}O_{10}N_4$. Вычислено %: N 12,61

Хлоргидрат — бесцветные листочки с т. пл. 174—175° (переосаждением из спирта эфиром).

Бензойный эфир 1,2,5-триметил-3-карбэтокси-4-пиперидола (β-изомер). 3,7 г хлоргидрата β-изомера 1,2,5-триметил-3-карбэтокси-4-пиперидола (т. пл. 174—175°) и 6,3 г свежеперегнанного хлористого бензоила нагревались при 160° до прекращения выделения хлористого водорода (30 мин.), избыток хлористого бензоила отогнан в вакууме, остаток смешан с водой (~15 мл). Выпавшие кристаллы отжаты под насосом и переосаждены из спирта эфиром. Получено 2,5 г хлоргидрата бензойного эфира 1,2,5-триметил-3-карбэтокси-4-пиперидола (β-изомер) в виде листочков с т. пл. 213—214°. Водный раствор после отделения кристаллов хлоргидрата промыт эфиром, обработан поташом; основание экстрагировано эфиром и после сушки сульфатом магния перегнано в вакууме.

Получено 1,9 г бензоата 1, 2, 5-триметил-3-карбэтокси-4-пиперидола (XVIII) (β-изомер) с т. кип. 167—169° (2 мм); n_D^{20} 1, 5103; d_4^{20} 1,089; найдено *MR* 87,75; вычислено *MR* 86,76. Общий выход бензоата с учетом выделенного хлоргидрата — 90%. При стоянии бензоат закристаллизовался. Кристаллизацией из петролейного эфира получены ромбические пластинки с т. пл. 59—60°.

Найдено %: C 67,71; 67,86; H 8,01; 7,99; N 4,27; 4,38
$C_{18}H_{25}O_4N$. Вычислено %: C 67,68; H 7,89; N 4,39

Хлоргидрат этого эфира плавился при 213—214° (переосаждением из спирта эфиром) и не дал депрессии с описанным выше хлоргидратом, выделенным непосредственно из продуктов бензоилирования.

Конденсация 1-ацетил-2,5-диметил-4-пиперидона с этилформиатом. К сухому этилату натрия, полученному из 2,2 г натрия, медленно прилито при охлаждении ледяной водой и непрерывном перемешивании 7,1 г этилформиата (т. кип. 53—54°) и 8,1 г 1-ацетил-2,5-диметил-4-пиперидона в 150 мл абсолютного бензола. После 40-часового стояния в герметически закрытой колбе образовавшийся осадок отсосан, промыт бензолом, растворен в присутствии кусочков льда в концентрированной соляной кислоте (20 мл); раствор насыщен поваренной солью; продукт конденсации экстрагирован бензолом и высушен сульфатом натрия. После отгонки большей части растворителя остаток перекристаллизован из бензола. Получено 6,5 г (68%) 1-ацетил-2,5-диметил-3-оксиметилен-4-пиперидона (XX) в виде кристаллов с т. пл. 123—124°.

Найдено %: N 7,24; 7,29
$C_{10}H_{15}O_3N$. Вычислено %: N 7,11

При других конденсациях продукт перегонялся в вакууме, получалось бесцветное густое масло с т. кип. 138—139° (1 мм), кристаллизующееся при охлаждении в кристаллы с т. пл. 123—124°. С хлорным железом продукт конденсации (XX) дает интенсивное красное окрашивание. При действии спиртового раствора 2,4-динитрофенилгидразина, подкисленного соляной кислотой, продукт конденсации образует пиразоловое производное (XXI) с т. пл. 201—202°.

Найдено %: N 19,66; 19,75
$C_{16}H_{17}O_5N_5$. Вычислено %: N 19,50

При гидрировании формильного производного (XX) с никелевым катализатором поглощаются два моля водорода. При проведении этой конденсации при 80° (кипячение в бензоле) выход оксиметиленового производного (XX) почти не изменился. Не влияет на выход и порядок приливания к этилату натрия пиперидона и этилформиата.

Конденсация 1-ацетил-2,5-диметил-4-пиперидона с диэтилоксалатом. К суспензии сухого этилата натрия (полученного из 4,2 г натрия) в 100 мл абсолютного бензола при непрерывном перемешивании и охлаждении ледяной водой прилито 29 г диэтилоксалата [т. кип. 90—91° (15 мм)] и 17 г 1-ацетил-2,5-диметил-4-пиперидона в 30 мл абсолютного бензола. После стояния в течение ночи при комнатной температуре реакционная смесь подкислена при охлаждении соляной кислотой и продукт конденсации экстрагирован бензолом. Выпавший при этом белый порошок отсосан. Получено 3,3 г лактона (XXIII) с т. пл. 210° (со вспениванием). Масло, оставшееся после отгонки бензола (с хлорным железом оно дает красное окрашивание), нагревалось 15 мин. при 150—160°, после чего было выделено еще 12,2 г лактона (XXIII) в виде белого порошка с т. пл. 211° (со вспениванием). Общий выход лактона — 15,5 г (68%).

Найдено %: C 59,24; 59,08; H 5,89; 6,15; N 6,29; 6,24
$C_{11}H_{13}O_4N$. Вычислено %: C 59,19; H 5,83; N 6,28

Лактон очень плохо растворим в обычных органических растворителях и воде. Хорошо растворяется в щелочах и при подкислении выпадает обратно. Со спиртовым раствором хлорного железа дает зеленое окрашивание. При кипячении со спиртом превращается в исходный маслообразный продукт, дающий с хлорным железом красное окрашивание и представляющий собой, повидимому, 1-ацетил-2,5-диметил-4-пиперидон-3-этилглиоксал (XXII). При проведении этой конденсации со спиртовым раствором этилата натрия, а также с металлическим натрием в бензоле были получены аналогичные результаты.

ВЫВОДЫ

1. Исследована конденсация 1, 2, 5-триметил-4-пиперидона и 1-ацетил-2, 5-диметил-4-пиперидона с диэтилкарбонатом, диэтилоксалатом и этилформиатом.

2. Показано, что 1, 2, 5-триметил-4-пиперидон в указанных конденсациях под влиянием металлического натрия или этилата натрия подвергается восстановлению в 1, 2, 5-триметил-4-пиперидол, в то время как 1-ацетил-2,5-диметил-4-пиперидон дает нормальные продукты конденсации с выходом в 60—70%.

Институт химических наук
Академии наук Каз. ССР

Поступило
20.X.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и В. А. Руденко, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, № 6, 610.
2. R. Willstätter и сотр., Ber. 30, 2679 (1897); 33, 359 (1900); Н. А. Преображенский и сотр., Изв. АН СССР, серия хим. № 6, 983 (1936).
3. S. M. McElvain и сотр., J. Am. Chem. Soc. 46, 1721 (1924); 48, 2179 (1926); 49, 2862 (1927).
4. И. Н. Назаров и сотр., Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 1, 80.
5. A. A. Pavlic. H. Adkins, J. Am. Chem. Soc. 68, 1471 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 1

В. Н. СЕТКИНА, Д. Н. КУРСАНОВ, А. Л. ЛИБЕРМАН

О ВОДОРОДНОМ ОБМЕНЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

В нашем предыдущем сообщении [1] были описаны результаты исследования обменоспособности атомов водорода насыщенных углеводородов алифатического ряда при взаимодействии их с дейтеросерной кислотой. Воспользовавшись методом меченых атомов, мы показали, что насыщенные алифатические углеводороды, имеющие третичные атомы углерода, при взаимодействии с дейтеросерной кислотой вступают в реакцию водородного обмена. В противоположность им насыщенные алифатические углеводороды, не имеющие третичных атомов углерода, в реакцию водородного обмена с дейтеросерной кислотой не вступают.

В настоящем сообщении описаны результаты исследования обменоспособности атомов водорода циклических насыщенных углеводородов различного строения при взаимодействии их с дейтеросерной кислотой. В табл. 1 приведены константы исходных углеводородов.

Таблица 1

№ опыта	Углеводород	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
1	Циклогексан	80,4—80,5 (760)	1,4263	0,7782
2	Метилциклогексан	100,3—100,4 (755)	1,4230	0,7696
3	1,1-Диметилциклогексан	119,9 (760)	1,4294	0,7810
4	1-Метил-4-этилциклогексан (смесь цис- и транс-изомеров)	149,3—152,2 (760)	1,4326	0,7851
5	1,4-Диметилциклогексан (транс-изомер)	119,5 (761)	1,4209	0,7627
6	Циклопентан	49,0 (760)	1,4065	0,7452
7	Метилциклопентан	71,8 (760)	1,4098	0,7485
8	Декалин (транс-изомер)	72,0—72,5 (18)	1,4692	0,8690
9	Декалин (смесь 30% цис- и 70% трансизомеров)	59,6—62,0 (10)	1,4739	—

Взаимодействие углеводородов с дейтеросерной кислотой (моногидратом или со следами SO_3) проводилось при 20—25° в запаянных трубках, помещенных на качалку (160—180 качаний в минуту). После опыта углеводород очищался так же, как и в случае ациклических углеводородов [1], и сжигался над раскаленной окисью меди. По избыточной плотности воды сожжения углеводородов, после соответствующей ее очистки, определялось количество дейтерия в исследованном углеводороде. Результаты исследования водородного обмена углеводородов циклогексанового ряда представлены в табл. 2, углеводородов циклопентанового ряда — в табл. 3.

Таблица 2

№ опыта	Углеводород	Количество (в мол.)		Время реакции в час.	Избыточная плотность воды сожжения углеводорода в γ			Обмен в % от величины, рассчитанной для обмена всех Н
		кислоты	углеводорода		рассчитано*		найдено	
					для 1 Н	для всех Н		
1	Циклогексан	0,050	0,033	3	—	19350	272	1,4
2	Метилциклогексан	0,054	0,027	3	5532	21418	20915	98
3	То же	0,058	0,029	10,5	5525	21290	20650	97
4	» »	0,053	0,022	26	5748	25060	24890	99
5	1,4-Диметилциклогексан (транс-изомер)	0,040	0,020	12	—	3228	3214	99
6	1-Метил-4-этилциклогексан (смесь цис- транс-изомеров)	0,058	0,019	11	—	24235	20100	83
7	То же	0,055	0,012	25	—	5390	5176	96
8	1,1-Диметилциклогексан	0,051	0,016	4	—	5000	89	1,8

* При расчетах коэффициент распределения принимался равным единице.

Приведенные в табл. 2 и 3 результаты опытов показывают, что наличие в циклопарафиновом кольце третичных атомов углерода резко изменяет реакционную способность всей молекулы. Так, в циклогексановом кольце с третичным атомом углерода становятся обменоспособными все атомы водорода, причем обменное равновесие при комнатной температуре устанавливается за несколько часов (опыты 2, 3, 4, 5 ,табл. 2), в то время как циклогексан и 1,1-диметилциклогексан в реакцию водородного обмена не вступают (опыты 1, 8, табл. 2).

Аналогичная картина наблюдается и с углеводородами циклопентанового ряда: метилциклопентан вступает в реакцию водородного обмена, причем за 14—15 час. (опыты 11, 12, табл. 3) устанавливается обменное равновесие, в то время как циклопептан к этой реакции не склонен (опыты 1, 2, 3, табл. 3).

Таблица 3

№ опыта	Углеводород	Количество (в мол.)		Время реакции в час.	Избыточная плотность воды сожжения углеводорода в γ			Обмен в % от величины, рассчитанной для обмена всех Н
		кислоты	углеводорода		рассчитано		найдено	
					для 1 Н	для всех Н		
1	Циклопентан	0,059	0,054	1	—	2980	56	1,9
2	То же	0,042	0,022	3	—	4193	98	2,3
3	» »	0,045	0,028	50	—	3719	94	2,5
4	Метилциклопентан	0,021	0,035	1	188	378	202	54
5	То же	0,060	0,033	1	1116	4014	2118	53
6	» »	0,046	0,046	2,5	940	2399	1578	66
7	» »	0,047	0,027	3	984	3362	2526	75
8	» »	0,041	0,027	4	970	3117	2590	83
9	» »	0,060	0,033	5	972	3386	2926	90
10	» »	0,048	0,018	10	1071	4507	4214	94
11	» »	0,063	0,020	15	1104	5276	5068	96
12	» »	0,062	0,024	14	1119	4848	4807	99

Исследование способности к водородному обмену транс-декалина (I)

```
       CH₂   H  CH₂
      /    \ | /    \
   CH₂       C       CH₂
    |        |        |
   CH₂       C       CH₂
      \    / | \    /
       CH₂   H  CH₂
```

(I)

и смеси цис-транс-декалинов привело нас, однако, к неожиданным результатам. На основании вышеприведенных данных (табл. 2 и 3) можно было ожидать, что наличие в молекуле декалина двух третичных атомов углерода должно обуславливать способность этого вещества вступать в реакцию водородного обмена при взаимодействии с серной кислотой. Однако оказалось, что оба изомерных декалина, даже при длительном контакте с серной кислотой, в реакцию водородного обмена не вступают (табл. 4). Обращает на себя внимание то, что в декалине, в отличие от ранее изученных случаев, третичные атомы углерода являются мостиковыми. Вопрос о способности таких углеводородов вступать в реакции водородного обмена нуждается в дальнейшем исследовании.

Таким образом, наша работа показала, что закономерность, относящаяся к способности насыщенных углеводородов вступать в реакцию водородного обмена, является общей как для углеводородов алифатического ряда, так и для циклических углеводородов. Единственным исключением, как уже было отмечено, является декалин.

Таблица 4

№ опыта	Углеводород	Количество (в мол.)		Время реакции в час.	Избыточная плотность воды сожжения углеводорода в γ			Обмен в % от величины, рассчитанной для обмена всех H
		кислоты	углеводорода		рассчитано для 1 H	рассчитано для всех H	найдено	
1	Декалин (транс-изомер)	0,086	0,028	4	1490	4370	80	1,8
2	То же	0,053	0,020	32	1360	3770	91	2,4
3	Декалин (смесь 30% цис- и 70% транс-изомеров)	0,049	0,025	11,5	309	683	18	2,6

Ранее нами было высказано представление о цепном характере реакции водородного обмена насыщенных углеводородов [2] при взаимодействии их с серной кислотой. Для развития этого представления было интересно изучить обменоспособность смесей углеводородов, имеющих третичный атом углерода, с не имеющими такового. В том случае, если бы цепь могла передаваться через первичные и вторичные атомы углерода, в реакцию водородного обмена, начатую углеводородом с третичным атомом углерода, очевидно, должен был бы вовлекаться и углеводород, не имеющий третичных атомов углерода.

В действительности оказалось, что в то время как углеводород с третичным углеродным атомом почти полностью вступает в реакцию водородного обмена, смешанный с ним углеводород, не имеющий третичного атома углерода, в реакцию водородного обмена не вступает. Так, оказа-

лось, что при взаимодействии смеси углеводородов н. гептана и метилциклогексана с дейтеросерной кислотой в реакцию водородного обмена вступал лишь метилциклогексан, в то время как н. гептан в обменную реакцию не вступал. Эти результаты свидетельствуют о том, что цепь передается только через третичные атомы углерода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*

1. **Циклогексан и дейтеросерная кислота.** Циклогексан был получен гидрированием многократно вымороженного продажного бензола в автоклаве в присутствии никелевого катализатора. Циклогексан перегонялся на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок, после чего очищался на сорбционной силикагелевой колонке. Константы циклогексана: т. кип. 80,4—80,5° (750 мм); d_4^{20} 0,7782; и n_D^{20} 1,4263.

2,73 г (0,033 мол.) циклогексана и 4,86 г (0,050 мол.) дейтеросерной кислоты ** (избыточная плотность 96980 γ) перемешивались в запаянной трубке в продолжение 3 час. Углеводород после опыта промывался 30%-ным раствором едкого кали, водой, сушился поташом и перегонялся над металлическим натрием. Константы углеводорода после опыта: т. кип. 80,2—80,5° (756 мм), n_D^{20} 1,4262; d_4^{20} 0,7788. Вода, полученная при сжигании циклогексана, имела избыточную плотность 272 γ; в случае обмена всех двенадцати атомов водорода на дейтерий избыточная плотность воды сожжения должна была бы быть 19 350 γ. Результаты опыта показывают, что водородного обмена между циклогексаном и дейтеросерной кислотой практически не происходит.

2. **Метилциклогексан и дейтеросерная кислота.** Метилциклогексан был получен гидрированием толуола, предварительно очищенного переводом в *p*-толуолсульфокислоту и обратным гидролизом и перегнанного на колонке эффективностью в 30 теоретических тарелок. Гидрирование проводилось в автоклаве в присутствии никелевого катализатора. Метилциклогексан очищался на силикагелевой колонке и перегонялся на колонке эффективностью в 30 теоретических тарелок. Константы метилциклогексана: т. кип. 100,3—100,4° (760 мм); d_4^{20} 0,7696; n_D^{20} 1,4230

А. 2,65 г (0,027 мол.) метилциклогексана и 5,36 г (0,054 мол.) дейтеросерной кислоты (96 980 γ) перемешивались в запаянной трубке в продолжение 3 час. Углеводород после опыта обрабатывался таким же образом как и в опыте 1. Константы углеводорода после опыта: т. кип. 99,5—100 (748 мм); d_4^{20} 0,7914; n_D^{20} 1,4220. Найденная избыточная плотность воды сожжения метилциклогексана 20 915 γ, рассчитанная для обмена всех атомов водорода на дейтерий — 21 418 γ.

Б. 2,87 г (0,029 мол.) метилциклогексана и 5,76 г (0,058 мол.) дейтеросерной кислоты (96 980 γ) перемешивались в продолжение 10,5 час. Константы углеводорода после опыта: т. кип. 99—99,5° при 736 мм d_4^{20} 0,7914; n_D^{20} 1,4220. Найденная избыточная плотность воды сожжения метилциклогексана 20 650 γ; рассчитанная для обмена всех атомов водорода — 21 290 γ.

В. 2,12 г (0,022 мол.) метилциклогексана и 5,27 г (0,053 мол.) дейтеросерной кислоты (96 980 γ) перемешивались в течение 26 час Константы углеводорода после опыта: т. кип. 98,5—99,5° при 748 мм d_4^{20} 0,7971; $n_D^{20,1}$ 1,4220. Найденная избыточная плотность воды сожжени метилциклогексана 24 890 γ, рассчитанная для обмена всех атомов водорода — 25 000 γ.

Данные опытов А, Б и В свидетельствуют о том, что все атом

---

* Работа выполнена при участии лаборанта А. Н. Мартыновой.

** Приготовление дейтеросерной кислоты описано в предыдущем сообщени

водорода вступают в реакцию водородного обмена, причем обменное равновесие устанавливается уже за 3 часа.

3. Транс-1,4-диметилциклогексан и дейтеросерная кислота. Транс-1,4-диметилциклогексан был получен гидрированием тщательно очищенного многократным вымораживанием продажного *p*-ксилола. Гидрирование проводилось в присутствии платинированного угля. 1,4-Диметилциклогексан очищался на силикагелевой колонке и перегонялся на колонке эффективностью в 75—80 теоретических тарелок. Для исследования была взята фракция с т. кип. 119,5° (761 мм); d_4^{20} 0,7627; n_D^{20} 1,4209, что соответствовало константам транс-1,4-диметилциклогексана.

2,24 г (0,020 мол.) транс-1,4-диметилциклогексана и 8,98 г (0,040 мол.) дейтеросерной кислоты (15 990 γ) перемешивались в запаянной трубке в течение 12 час. Углеводород после опыта очищался обычным образом. Константы углеводорода после опыта: d_4^{20} 0,7686; $n_D^{21,2}$ 1,4220. Найденная избыточная плотность воды сожжения транс-1,4-диметилциклогексана оказалась равной 3214 γ, а рассчитанная для обмена всех атомов водорода — 3228 γ. Результаты опыта показывают, что в обменную реакцию вступают все атомы водорода 1,4-диметилциклогексана, причем в условиях опыта, повидимому, происходит изомеризация исходного углеводорода, на что указывает изменение констант углеводорода после опыта.

4. 1-Метил-4-этилциклогексан и дейтеросерная кислота. 1-Метил-4-этилциклогексан получался следующим образом: *p*-толуидин, очищенный двукратной кристаллизацией из изооктана, реакцией Зандмейера был превращен в *p*-бромтолуол. Последний переводился реакцией Вюрца в 1-метил-4-этилбензол, после чего гидрировался в присутствии платинированного угля при 175°. Гидрированный продукт очищался на сорбционной силикагелевой колонке, а затем перегонялся на колонке эффективностью в 75—80 теоретических тарелок. Для исследования была взята фракция (переходная между цис- и транс-изомерами), кипевшая в интервале 149,3—152,2° (760 мм); d_4^{20} 0,7851; n_D^{20} 1,4326.

А. 2,36 г (0,019 мол.) 1-метил-4-этилциклогексана и 5,85 г (0,058 мол.) дейтеросерной кислоты (94 000 γ) перемешивалось в течение 11 час. Углеводород после опыта очищался обычным образом. Константы углеводорода после опыта: $d_4^{20,1}$ 0,8064; $n_D^{20,1}$ 1,4302. Найденная избыточная плотность воды сожжения углеводорода 20 100 γ, рассчитанная для обмена всех восемнадцати атомов водорода — 24 232 γ.

Б. 1,50 г (0,012 мол.) 1-метил-4-этилциклогексана и 5,36 г (0,054 мол.) дейтеросерной кислоты (16 000 γ) перемешивались в продолжение 25 час. Константы углеводорода после опыта: d_4^{20} 0,7884; $n_D^{20,4}$ 1,4312. Найденная избыточная плотность воды сожжения 5176 γ, рассчитанная для случая обмена всех восемнадцати атомов углерода — 5390 γ.

Из полученных данных видно, что обменное равновесие между 1-метил-4-этилциклогексаном и дейтеросерной кислотой устанавливается медленнее, чем для метилциклогексана с дейтеросерной кислотой, причем водородный обмен в этих условиях сопровождается, повидимому, частичной изомеризацией углеводорода.

5. 1,1-Диметилциклогексан и дейтеросерная кислота. 1,1-Диметилциклогексан был получен гидрированием димедона [3]. Углеводород очищался перегонкой на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок. Константы углеводорода: т. кип. 119,9° (760 мм), d_4^{20} 0,7810; n_D^{20} 1,4294. 1,74 г (0,016 мол.) 1,1-диметилциклогексана и 5,05 г (0,051 мол.) дейтеросерной кислоты перемешивались в течение 4 час. Очищенный после опыта углеводород имел следующие константы: d_4^{20} 0,7819; $n_D^{20,3}$ 1,4293. Найденная избыточная плотность воды сожжения 89 γ, рассчитанная для обмена всех 16 атомов водорода 5 000 γ. Результаты опыта показы-

вают, что 1,1-диметилциклогексан не вступает в реакцию водородного обмена с дейтеросерной кислотой.

6. Циклопентан и дейтеросерная кислота. Циклопентан был получен по методике, разработанной Казанским, Терентьевой и Булановой [4]. Циклопентан перегонялся на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок. Константы углеводорода: т. кип. 49,0° (760 мм); d_4^{20} 0,7452; n_D^{20} 1,4065.

А. 3,80 г (0,054 мол.) циклопентана и 5,80 г (0,059 мол.) дейтеросерной кислоты (17 000 γ) перемешивались в течение часа. Углеводород после опыта очищался обычным образом и имел константы: т. кип. 48,5—49,0° (750 мм); d_4^{20} 0,7456; $n_D^{20,6}$ 1,4062. Найденная избыточная плотность воды сожжения циклопентана 56 γ, рассчитанная для обмена всех десяти атомов водорода — 2980 γ.

Б. 1,56 г (0,022 мол.) циклопентана и 4,24 г (0,042 мол.) дейтеросерной кислоты (15 300 γ) перемешивались в течение 3 час.; избыточная плотность воды сожжения оказалась равной 98 γ, рассчитанная для случая обмена всех атомов водорода — 4193 γ.

В. 1,95 г (0,028 мол.) циклопентана и 4,38 г (0,045 мол.) дейтеросерной кислоты перемешивались в течение 50 час. Константы углеводорода после опыта: т.кип. 48,5—49° (751 мм); n_D^{20} 1,4062; d_4^{20} 0,7451. Избыточная плотность воды сожжения циклопентана после опыта 94 γ, рассчитанная для обмена всех атомов водорода — 3719 γ.

Результаты опытов А, Б и В свидетельствуют о том, что циклопентан даже в условиях длительного контакта с дейтеросерной кислотой в обменную реакцию практически не вступает.

7. Метилциклопентан и дейтеросерная кислота. Метилциклопентан был получен изомеризацией [5] циклогексена в присутствии окиси алюминия в метилциклопентены, которые затем перегонялись на колонке эффективностью в 35 теоретических тарелок. Метилциклопентены гидрировались при комнатной температуре в присутствии платинового катализатора. Продукт гидрирования очищался перегонкой на колонке эффективностью в 50 теоретических тарелок. Константы метилциклопентана: т. кип. 71,8° (760 мм); n_D^{20} 1,4098; d_4^{20} 0,7485. Навески метилциклопентана и дейтеросерной кислоты разной степени утяжеленности встряхивались в запаянных трубках различные отрезки времени. Углеводород после опыта очищался обычным образом и сжигался над окисью

Таблица 5

№ опыта	Количество вещества, взятого в реакцию в мол.: метилциклопентан	Количество вещества, взятого в реакцию в мол.: дейтеросерная кислота	Избыточная плотность исходной D_2SO_4 в γ	Время реакции в час.	Константы углеводорода после опыта: n_D^{20}	Константы углеводорода после опыта: d_4^{20}	Избыточная плотность воды сожжения углеводорода в γ: рассчитанная для всех H	Избыточная плотность воды сожжения углеводорода в γ: найденная	Обмен в % от величины, рассчитанной для случая обмена всех атомов водорода
1	0,035	0,021	4136	1	—	—	378	202	54
2	0,033	0,060	17000	1	—	—	4014	2118	53
3	0,046	0,046	17000	2,5	—	—	2399	1578	66
4	0,027	0,047	15300	3	1,4100	0,7507	3362	2526	75
5	0,027	0,041	15500	4	—	—	3117	2590	83
6	0,033	0,060	15000	5	—	—	3386	2926	90
7	0,018	0,048	15300	10	1,4097	0,7539	4507	4214	94
8	0,020	0,063	15300	15	1,4095	0,7536	5289	5068	96
9	0,024	0,062	16000	14	—	—	4848	4807	99

меди. Избыточная плотность воды сожжения характеризовала течение реакции водородного обмена. Результаты опытов представлены в табл. 5; они показывают, что обменное равновесие между метилциклопентаном и дейтеросерной кислотой устанавливается через 14—15 час.

8. Декалин и дейтеросерная кислота. А. Транс-декалин, имеющий константы: т. кип. 72,0—72,5° при 18 мм; d_4^{20} 0,8690; n_D^{20} 1,4692, был получен изомеризацией продажного декалина с хлористым алюминием [6]. Продукт изомеризации перегнан на колонке эффективностью в 35 теоретических тарелок. 3,80 г (0,028 мол.) транс-декалина и 8,44 г (0,086 мол.) дейтеросерной кислоты (17 000 γ) перемешивались в течение 4 час. Константы углеводорода после опыта: т. кип. 184—184,5° (737 мм); n_D^{20} 1,4689. Найденная избыточная плотность воды сожжения 80 γ, рассчитанная для обмена всех атомов водорода — 4371 γ.

Б. 2,85 г (0,020 мол.) транс-декалина и 5,23 г (0,053 мол.) дейтеросерной кислоты (17 000 γ) перемешивались в течение 32 час. Константы углеводорода после опыта: т. кип. 55,7—56,2° (8 мм); d_4^{20} 0,8696; $n_D^{20,3}$ 1,4689. Найденная избыточная плотность воды сожжения 91 γ, рассчитанная для обмена всех атомов водорода — 3772 γ.

На основании данных опытов А и Б можно заключить, что транс-декалин в реакцию водородного обмена с дейтеросерной кислотой практически не вступает.

В. 3,38 г (0,025 мол.) декалина, содержащего 30% цис- и 70% транс-изомеров* (т. кип. 59,6—62,0° при 10 мм; n_D^{20} 1,4739) и 4,91 г (0,049 мол.) дейтеросерной кислоты (4136 γ) перемешивались в продолжение 11,5 час. Найденная избыточная плотность воды сожжения декалина 18 γ, рассчитанная для обмена всех атомов водорода — 683 γ.

Полученные результаты показывают, что оба изомера декалина в реакцию водородного обмена не вступают.

9. Взаимодействие смеси метилциклогексана и н. гептана с дейтеросерной кислотой. А. 0,95 г метилциклогексана, 0,82 г н. гептана и 5,75 г дейтеросерной кислоты (16 000 γ) перемешивались в запаянной трубке в течение 11 час. Найденная избыточная плотность воды сожжения смеси углеводородов оказалась 3674 γ, рассчитанная для случая обмена обоих углеводородов — 4766 γ, для случая обмена только метилциклогексана — 3698 γ.

Б. 0,88 г метилциклогексана, 0,76 г н. гептана и 4,26 г дейтеросерной кислоты (16 000 γ) перемешивались в течение 50 час. Найденная избыточная плотность воды сожжения оказалась равной 3328 γ, рассчитанная для случая обмена атомов водорода в метилциклогексане — 3317 γ, для случая обмена обоих углеводородов — 4450 γ.

Таким образом, полученные данные показывают, что в обменную реакцию вступает только метилциклогексан.

Выражаем глубокую благодарность за представленные нам образцы чистых углеводородов А. Ф. Платэ (метилциклопентан и транс-декалин), О. Д. Стерлигову (циклогексан, метилциклогексан, декалин смесь цис-транс-изомеров) и Т. Ф. Булановой (циклопентан).

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция водородного обмена насыщенных циклических углеводородов при взаимодействии их с дейтеросерной кислотой (циклогексана, метилциклогексана, 1,1-диметилциклогексана, 1,4-диметилциклогексана, 1-метил-4-этилциклогексана, циклопентана, метилциклопентана и цис-, транс-декалинов).

* Состав смеси определен на основании величины показателя преломления [7].

2. Установлено, что в реакцию водородного обмена вступают моноциклические углеводороды, содержащие третичные атомы углерода (метилциклогексан, 1,4-диметилциклогексан, 1-метил-4-этилциклогексан, метилциклопентан), причем обменное равновесие устанавливается при комнатной температуре за несколько часов.

3. Найдено, что при контакте дейтеросерной кислоты с цис-, транс-декалинами реакции водородного обмена не наблюдается.

4. Установлено, что при взаимодействии с дейтеросерной кислотой смеси углеводородов, содержащих третичные атомы углерода, и углеводородов, не имеющих третичных атомов, в реакцию водородного обмена вступают лишь углеводороды, содержащие третичный атом углерода.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
8.I.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, О. Д. Стерлигов, Изв. АН СССР, ОХН **1953**, № 6, 1035.
2. В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, О. Д. Стерлигов, А. Л. Либерман, ДАН 85, 1045 (1952).
3. А. Л. Либерман, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, **1946**, № 1, 77.
4. Б. А. Казанский, Е. М. Терентьева и Т. Ф. Буланова, Синтезы органических соединений, Изд. АН СССР, М. 1950, стр. 161.
5. Н. Д. Зелинский и Ю. А. Арбузов, ДАН **23**, 793 (1939).
6. Н. Д. Зелинский и М. Б. Турова-Поляк, Ber. **65**, 1299 (1932); Н. Д. Зелинский, Избранные труды, т. II, Изд. АН СССР 1941, стр. 263.
7. W. F. Seyer, R. D. Walker, J. Am. Chem. Soc. **60**, 2125 (1938).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 1

А. А. ХАРХАРОВ

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

К ВОПРОСУ ОБ АНАЛОГИИ В ПОВЕДЕНИИ МЕЖДУ АЗО- И ИМИНОГРУППОЙ

Известно, что замена в молекуле бензола — CH=CH — группы на NH-группу, а также на атом — O — или —S — приводит к гетероциклическим веществам, сохраняющим свойства ароматических соединений. Ароматический характер этих веществ в настоящее время объясняют тем, что четыре электрона двойных связей и два электрона гетероатома образуют особую устойчивую группировку [1, 4]. Широкое распространение получило также понятие о сопряжении свободных пар электронов гетероатомов концевых нуклеофильных заместителей (—NR_2, —OR, —Hal и т. д.) с π-электронами ароматических, гетероциклических соединений и соединений с открытой цепью, как, например, в анилине, α-аминопиридине и ацетамиде [2, 3, 4].

За последнее время общее признание получило также введенное в науку Несмеяновым понятие о сопряжении простых связей [4]. Своеобразный случай сопряжения наблюдался нами на арилгидразонах некоторых гетероциклических альдегидов, например типа [5]:

(акридил)—CH=N—N̈(R)—C_6H_4—X,

где R = — H; — C_2H_5, *а* X = — NO_2; — COOH; — C(=O)H; — SO_3H;

— H; — CH_3; — OCH_3; — OH; — NH —C_6H_5; — NH —C_6H_4— OCH_3 и т. д.

Такого рода системы отличаются тем, что акридиновое кольцо сопрягается с заместителем X через посредство π-электронов —C=N — группы
(с атомом H при C) и бензольного кольца, отделенных друг от друга — NH — группой, связанной с соседними атомами двумя простыми связями. Взаимодействие π-электронов здесь осуществляется при участии свободной пары электронов гетероатома.

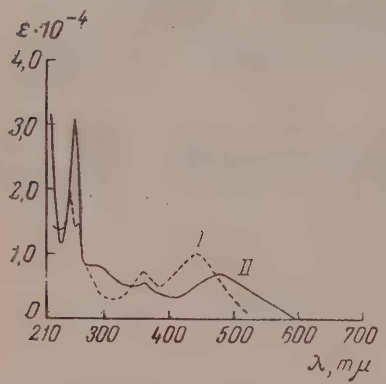
Доказательством наличия в молекуле такого сопряжения прежде всего может служить цвет этих соединений. Даже основания подобного рода веществ окрашены в интенсивно желтый, оранжевый или коричневый цвет; они имеют характерные спектральные кривые поглощения. Поло-

жение максимума главной абсорбционной полосы арилгидразонов 9-акридилового альдегида зависит от строения заместителя (фиг. 1). Гетероатом акридинового кольца, в силу своего электрофильного характера, вызывает в сопряженной цепи перераспределение электронной плотности. Направление этого перераспределения может быть показано, в частности, на 4′-(*p*-метоксифениламино)-фенилгидразон-9-акридилового альдегида:

N —CH=N—N̈H— —N̈H— —ÖCH$_3$

(II)

Однако влияние заместителя, как видно из сравнения приведенных на фиг. 1 кривых, выражено в этом случае недостаточно четко. Батохромное действие заместителей особенно сильно сказывается на цвете солей этих оснований. Например, солеобразование в случае приведенного выше соединения (II) сопровождается перемещением максимума поглощения с 485 до 715 mμ [(II) и (VIII) ср. фиг. 1 и 3], а в случае *p*-нитрофенилгидразон-9-акридилового альдегида (I) — с 444 до 522 mμ [(I) и (VI) ср. фиг. 1 и 3].



Фиг. 1. Спектры поглощения спиртовых растворов: - - - - - *p*-нитрофенилгидразон-9-акридилового альдегида (I); — 4′-(*p*-метоксифениламино) - фенилгидразон - 9-акридилового альдегида (II)

Однокислотные соли такого рода соединений ведут себя, как типичные красители; они не только глубоко и интенсивно окрашены, но и способны окрашивать текстильные волокнистые материалы. Такими свойствами могут обладать рассматриваемые соединения только в том случае, если заместитель — X сопрягается с акридиновым кольцом. Можно было бы думать, что подобного рода вещества имеют не гидразонное, а азостроение:

H—N =CH—N=N— —X

или

N —CH$_2$—N=N— —X,

а их соли соответственно:

$$H_2^+N(Cl^-)\;\text{[акридин]} = CH - N = N - C_6H_4 - X$$

или

$$H - \overset{+}{N}(Cl^-)\;\text{[акридин]} - CH_2 - N = N - C_6H_4 - X$$

В первом случае нуклеофильная группа сопрягалась бы с электрофильной длинной цепочкой чередующихся двойных и простых связей. Во втором имелась бы разобщенная система, в которой электрофильная группа оставалась отделенной от нуклеофильной метиленовой группой. Работами Измаильского и сотрудников показано, что некоторые разобщенные системы типа дифенилметана, содержащие электрофильные и нуклеофильные заместители в разных кольцах, окрашены несмотря на отсутствие сопряжения. Однако в противоположность приведенным ниже соединениям, цвет такого рода веществ не может быть слишком глубоким. Обычно цвет соединений с разобщенными системами не бывает глубже красного и никогда не достигает синего или зеленого.

Основания описываемых нами веществ также высоко окрашены, но среди их солей с кислотами и основаниями встречаются представители, имеющие максимум главной полосы поглощения почти на границе с инфракрасной частью спектра [например фиг. 3, вещество (VIII), $\lambda_{max} = 715$]. Характер влияния заместителя не зависит от концентрации водородных ионов.

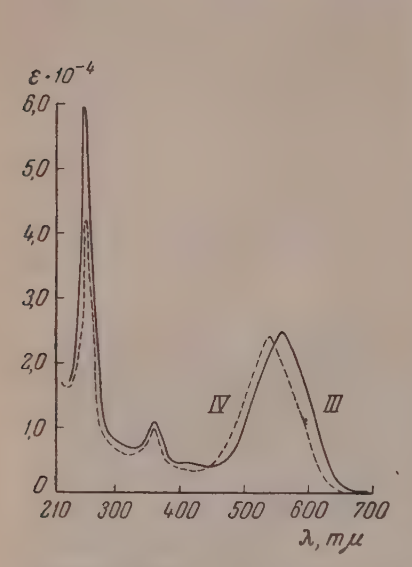
Молекулярные комплексы вряд ли могут быть устойчивыми одновременно как в кислой, так и в щелочной средах. Главное же отличие изученных Измаильским разобщенных систем [6—16] и молекулярных комплексов [16—18] от наших соединений состоит в том, что первые из них не являются красителями, обладающими сродством к белковым и целлюлозным волокнам. Следует оговориться, что в соответствии с развитыми в настоящей статье представлениями красители типа вариаминового голубого надо отнести не к разобщенным, а к сопряженным через —NH— группу системам.

Для того чтобы исключить возможность азостроения, мы приготовили не способный к изомеризации этилфенилгидразон-9-акридилового альдегида по реакции:

$$H - \overset{+}{N}(Cl^-)\;\text{[акридин]} - C(=O)H + H_2N - N(C_2H_5) - C_6H_5 \rightarrow$$

$$\rightarrow H - \overset{+}{N}(Cl^-)\;\text{[акридин]} - CH = N - N(C_2H_5) - C_6H_5$$

Сравнение кривой поглощения этилфенилгидразон-9-акридолового альдегида с кривой поглощения фенилгидразона того же альдегида



Фиг. 2. Спектры поглощения спиртовых растворов хлористоводородных солей: —— фенилгидразон-9-акридилового альдегида (III); – – – – этилфенилгидразон - 9 - акридилового альдегида (IV)

Фиг. 3. Спектры поглощения спирто-солянокислых растворов хлористоводородных солей: —— фенилгидразон-9-акридилового альдегида (III); - - - · — · — *p*-метоксифенилгидразон-9-акридилового альдегида (V); . . . . *p*-нитрофенилгидразон-9-акридилового альдегида [HCl — соли вещества (I) (VI); — · — · — 4′-(фенилазо)-фенилгидразон-9-акридилового альдегида (VII); — — — — 4′-(*p*-метоксифениламино-)-фенилгидразон 9-акридилового альдегида [HCl — соли вещества (II)] (VIII)

(фиг. 2) показало, что эти вещества построены совершенно аналогично. Следовательно, исследуемым нами веществам отвечает гидразонное, а не азостроение.

Сильное углубление цветности при переходе от оснований арилгидразон-9-акридилового альдегида к их солям объясняется тем, что присоединение протона водорода к свободной паре электронов акридинового азота усиливает его электрофильные свойства, а следовательно, и его влияние на заместитель X.

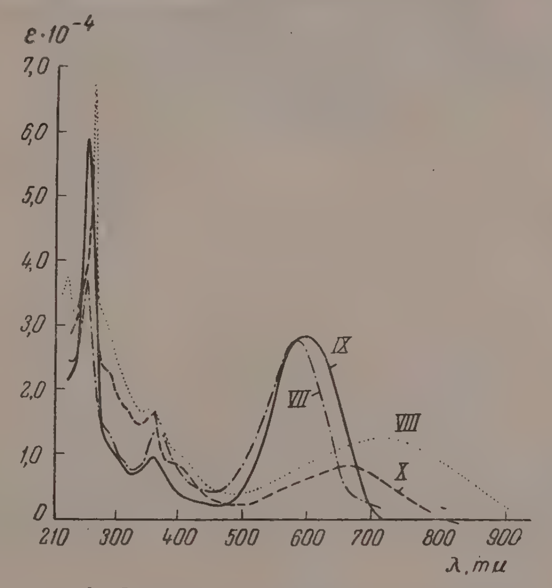
Как уже указывалось выше, характер заместителя X в связанном с — NH — группой ароматическом ядре весьма сильно влияет на цветность соединения (фиг. 3). Так, если X = H (III), то λ_{max} главной полосы поглощения составляет 562 mμ. При X = NO_2 (VI) максимум поглощения перемещается в сторону коротких волн (λ_{max} = 522 mμ), а при X = —OCH_3 (V) — в сторону длинных волн (λ_{max} = 610 mμ),

(X)

Особенно сильное батохромное действие оказывает заместитель $X = -NH-C_6H_5$ (X) [$\lambda_{max} = 635$ mμ (фиг. 4)]. Он значительно сильнее смещает полосу поглощения в длинноволновую часть спектра, чем заместитель $-N=N-C_6H_5$ (VII) [$\lambda_{max} = 579$ mμ (фиг. 4)].

(VII)

Цвет этих соединений (VII) и (X) связан прежде всего с наличием в их молекуле длинной сопряженной цепи. Самым глубо-



Фиг. 4. Спектры поглощения спирто-солянокислых растворов хлористоводородных солей: —·—·—4′-(фенилазо)-фензилгидразон-9-акридилового альдегида (VII); ····· 4′-(*p*-метоксифениламино)-фенилгидразон-9-акридилового альдегида (VIII);—4′-(*p*-метоксифенилазо)-фенилгидразон-9-акридилового альдегида (IX); - - - - - 4′-(фениламино)-фенилгидразон-9-акридилового альдегида (X)

ким цветом из всех полученных нами веществ обладает 4′-(*p*-метоксифениламино)-фенилгидразон-9-акридилового альдегида (VIII) [$\lambda_{max} = 715$ mμ (фиг. 4)], в котором группа $-OCH_3$ сопрягается с акри-

(VIII)

диновым азотом через наиболее длинную цепь, содержащую две $-NH-$ группы. Максимум главной полосы поглощения последнего соединения

значительно сильнее сдвинут в длинноволновую часть спектра, чем у 4′(*p*-метоксифенилазо)-фенилгидразон-9-акридилового альдегида (IX) [$\lambda_{max} = 590$ мμ (фиг. 4)], где в сопряжении участвует азогруппа.

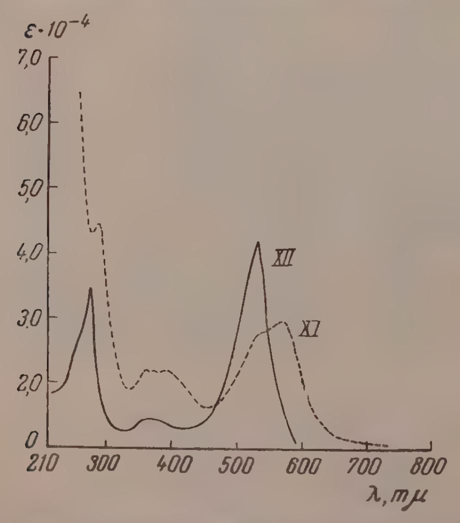
(IX)

В обоих случаях вступление группы — OCH_3 действует батохромно. Этот факт свидетельствует о том, что в рассматриваемых системах замена азогруппы на иминную не только не прерывает сопряжения цепи, но усиливает его. Еще более убедительным доказательством того, что замена азо- или другой группы атомов, связанных двойными связями, на иминогруппу не прерывает сопряжения, могут служить субстантивные свойства некоторых представителей этого класса красителей.

Полученный нами краситель (XI) [$\lambda_{max} = 570$ мμ (фиг. 5)]:

(XI)

имеет не только более глубокий цвет, чем сафранин Т (XII) [$\lambda_{max} = 535$ мμ], но и отличается способностью окрашивать целлюлозные во-



Фиг. 5. Спектры поглощения спиртосолянокислых растворов хлористоводородных солей соединений (XI) и сафранина *Т* (XII)

локна (хлопок, вискозный и медноаммиачный шелк) непосредственно из водного раствора без применения протрав. Таким свойством, как по-

казали Порай-Кошиц, Богословский и другие [19—22], обычно обладают только те красители, которые содержат длинную цепочку чередующихся простых и двойных связей. Если бы —NH—группа прерывала сопряженную цепь, то соединение (XI) не могло бы обладать сродством к целлюлозным волокнам.

Сведения о спектрах поглощения арилгидразонов-9-акридилового альдегида публикуются впервые. Исключение составляет взятый для сравнения и промеренный в одинаковых условиях краситель сафранин. Спектрофотометрические измерения производились на фотоэлектрическом приборе типа СФ-1. В качестве растворителя брался либо 0,2 *N* раствор HCl в этиловом спирте, либо чистый (96%-ный) этиловый спирт.

ВЫВОДЫ

1. Приведенные в настоящей статье экспериментальные данные показывают, что в некоторых сопряженных системах замена —N=N—, а следовательно, и другой аналогичной группы на —NH—, не прерывает сопряжения.

2. В случае арилгидразонов-9-акридилового альдегида такая замена сопровождается сильным смещением максимума главной полосы поглощения в сторону длинных волн.

Ленинградский текстильный институт
им. С. М. Кирова

Поступило
28.XII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Хюккель, Теоретические основы органической химии, т. 1, Госхимиздат, 1933, стр. 351.
2. В. А. Измаильский, ЖРХО **47**, 101 (1915).
3. А. Н. Теренин, Доклад на совещании по теории химического строения в органической химии. Стенографический отчет, Изд. АН СССР, 1952, стр. 51.
4. А. Н. Несмеянов, Уч. зап. МГУ **132**, 5—31 (1950).
5. А. А. Хархаров, Диссертация, ЛТИ им. Ленсовета, 1941, стр. 34.
6. В. А. Измаильский, Труды VIII Совещания по анилинокрасочной химии и технике, 8—11 декабря 1947 г., Изд. АН СССР, 1950, стр. 88—117.
7. В. А. Измаильский и Д. К. Сурков, ЖОХ **13**, 848 (1943).
8. В. А. Измаильский, Д. К. Сурков и М. А. Володина, ЖОХ **13**, 834 (1943).
9. В. А. Измаильский и В. И. Ставровская, ЖОХ **11**, 647, 1007 (1939).
10. В. А. Измаильский и А. Н. Козин, ДАН **28**, 622 (1940).
11. В. А. Измаильский и Э. М. Байрамов, ЖОХ **13**, 693 (1943).
12. В. А. Измаильский, Труды IV Совещания по анилинокрасочной химии и технике 14 октября 1939 г., Изд. АН СССР, 1940, стр. 41; ДАН **26**, 906, 912 (1940); ЖОХ **13**, 685 (1941).
13. В. А. Измаильский и Е. А. Смирнов, ЖОХ, **7**, 543, 523 (1937), ДАН **20**, 669, 675 (1938); ЖОХ **8**, 1730 (1938).
14. В. А. Измаильский и А. В. Белоцветов, ЖОХ **11**, 650, 691 (1941)
15. А. В. Белоцветов и В. А. Измаильский, ЖОХ **14**, 3, 216 (1944).
16. В. А. Измаильский и П. А. Солодков, ДАН **60**, 4, 587 (1948).
17. В. А. Измаильский и П. А. Солодков, ДАН **75**, 3, 391 (1950).
18. А. Н. Теренин и Н. Ярославский, Acta Phys-Chim. URSS **17**, 420 (1942).
19. А. Е. Порай-Кошиц, Избранные труды, Изд. АН СССР, 1949, стр. 446.
20. Б. М. Богословский, Текстильная промышленность 2—3, 13 (1945); Сборник трудов МТИ **11**, 50 (1948).
21. E. Schirm, J. prakt. Chem. **141**, 69—92 (1935).
22. Krzikalla, Eistert, J. prakt. Chem. **143**, 50 (1935).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 1

Ал. А. ПЕТРОВ

ИЗОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОЛЕФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НАД АЛЮМОСИЛИКАТАМИ

СООБЩЕНИЕ 2

В предыдущем сообщении нами рассмотрены изомерные превращения углеводородов ряда олефинов, преимущественно нормальных или мало разветвленных структур [1]. Было показано, что олефины нормального строения в присутствии алюмосиликатного катализатора легко изомеризуются в моноалкилалкены, а последние в некоторых случаях претерпевают миграцию боковых метильных групп в основной углеродной цепи. Для объяснения происходящих процессов нами была использована гипотеза М. Д. Львова, предполагающая промежуточное образование алкилциклопропановых углеводородов.

В настоящей работе мы продолжили это исследование, изучив изомеризацию нескольких новых типов непредельных углеводородов. В частности, были рассмотрены следующие вопросы: 1) возможность каталитического синтеза диалкилалкенов, исходя из моноалкилалкенов. В качестве примеров были взяты разветвленные олефины с удаленной от боковой метильной группы двойной связью; 2) устойчивость в олефиновых углеводородах четвертичного углеродного атома; 3) изомеризация циклоолефинов, связанная с изменением числа углеродных атомов в цикле; 4) диспропорционирование углеродных атомов боковых цепей циклоолефиновых углеводородов; 5) подтверждение и дальнейшая детализация новыми экспериментальными данными схемы изомерных превращений олефинов над алюмосиликатами, предложенной нами ранее. Основные результаты проведенного нами исследования помещены в табл. 1 и 2.

Работа проводилась в тех же условиях, что и ранее опубликованная. Продукты каталитических превращений любого углеводорода состояли как из непредельных, так и из предельных углеводородов, образовавшихся путем насыщения олефинов по реакции перераспределения водорода. Основное внимание в нашем исследовании мы обращали на строение полученных предельных углеводородов, однако в некоторых случаях нами было проведено разделение и отдельное изучение предельных и непредельных частей катализатов. Так как выделение непредельных углеводородов проводилось путем гидробромирования с последующим переводом бромидов через магнийорганические соединения в предельные углеводороды, то в графе «непредельная часть катализата» (табл. 1) приводятся структуры предельных углеводородов, соответствующие по своему строению непредельным углеводородам катализата.

Данные по изомеризации циклоолефинов приведены в табл. 2. Так как насыщение циклоолефинов по реакции перераспределения водорода протекает значительно сильнее, чем насыщение алифатических олефинов, то условия опытов с циклоолефинами были несколько изменены. Кроме того, исследованию подвергались лишь предельные продукты, составляющие в этих случаях основную массу всего катализата.

Перейдем к обсуждению полученных результатов. Первая группа исследованных углеводородов — это олефины с удаленной от боковой

Таблица 1

Продукты изомеризации олефинов

Условия опытов: температура 250°; $V_{ск} = 0{,}2$ л/л·час; продолжительность опыта 100 мин.

№ по пор.	Исходный углеводород	Состав катализата	
		предельная часть	«непредельная часть» (после превращения в) предельные углеводороды
1	4-Метилпентен-1	2-Метилпентан, 2,3-диметилбутан	—
2	5-Метилгексен-1	2-Метилгексан, 2,4-диметилпентан; в меньших количествах 2,3-диметилпентан	Состав тот же, что и предельной части
3	6-Метилгептен-1	2-Метилгептан, 2,5-диметилгексан; в меньших количествах 2,4- и 2,3-диметилгексаны	Состав тот же, что и предельной части
4	Гептен-1	2-Метилгексан и 3-метилгексан; немного 2,4-диметилпентана	2-Метил- и 3-метилгексаны
5	4,4-Диметилпентен-1	2,3-Диметилпентан; 2-метилгексан	—
6	2,3,3-Триметилбутен-1	2,2,3-Триметилбутан, немного 2,4-диметилпентана	Равные количества 2,2,3-триметилбутана и 2,4-диметилпентана
7	Гексадиен-1,5	2-Метилпентан, немного 2,3-диметилбутана	—
8	3-Этилпентен-2	2-Метилгексан, 3-метилгексан, немного 2,4-диметилпентана	—
9	2-Метилгексен-2	2-Метилгексан, 3-метилгексан, 2,4-диметилпетан	—

Примечание. В катализатах углеводородов № 2, 5 отмечено присутствие некоторых количеств 3-метилалканов.

алкильной группы двойной связью. Исследуя изомеризацию углеводородов, данного типа, мы хотели выяснить, возможно ли в выбранных нами условиях образование второй алкильной группы по месту двойной связи, или последняя будет мигрировать по углеродной цепи, пока не образуется олефин с третичной двойной связью. Иными словами, по какой из ниже приведенных схем будут реагировать углеводороды данного структурного типа:

$$\mathrm{C-\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}}-C-C=C \rightarrow C-\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}}=C-C-C;} \quad (1)$$

$$\mathrm{C-\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}}-C-C=C \rightarrow C-\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}}=\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}}-C.} \quad (2)$$

Таблица 2

Продукты изомеризации циклоолефинов

Условия опытов: $V_{ск.} = 0{,}6$ л/л·час; продолжительность опыта 100 мин.

№ по пор.	Исходный углеводород	Состав катализата	
		в опытах при 250°	в опытах при 400°
1	1-Этилциклопентен-1	Пятичленных цикланов 45%, метилциклогексана 55%	Метилциклогексана 27%, толуола 8%, пятичленных цикланов 65% (в основном 1,3-диметилциклопентан)
2	1-Этилциклогексен-1	Пятичленных цикланов 35%, 1,4диметилциклогексана 65%	Пятичленных цикланов 42%, ароматики 20% (ксилолы), шестичленных цикланов 38% (1,4-диметилциклогексан, немного 1,3-диметилциклогексана)
3	1-Пропилциклогексен-1	Шестичленных цикланов 72% пятичленных цикланов 28%	—
4	Аллилциклогексан	Шестичленных цикланов 64%, пятичленных цикланов 36%	—
5	Аллилбензол	Моноалкилбензол	—

Как показали опытные данные, образование новой алкильной группы протекает быстрее, нежели миграция двойной связи, и продукты изомеризации содержат диалкилалкены.

Правда, в некоторой части исходного углеводорода двойная связь, по-видимому, успевает мигрировать в сторону боковой алкильной группы и даже частично достигает последнюю. Об этом свидетельствует наличие в продуктах превращения углеводородов данного типа 2-метилалканов (2-метилпентана, 2-метилгексана и т.д.). Вообще говоря, эти 2 метилалканы могут быть представлены как насыщенные исходные углеводороды, не подвергшиеся никаким изомерным превращениям, однако неоднократно наблюдавшееся селективное насыщение, в условиях перераспределения водорода, олефинов с третичными двойными связями заставляет предположить предварительную миграцию в этих углеводородах двойной связи. В пользу этого предположения говорит, кроме того, отсутствие в непредельных продуктах превращения тех же углеводородов олефинов с первично-вторичной двойной связью.

Наконец, находящиеся в катализате 6-метилгептена-1, 2,4- и 2,3-диметилгексаны также представляют собой несомненное доказательство перемещения кратной связи:

```
C — C — C — C — C — C = C → C — C — C — C — C — C;
    |                           |           |
    C                           C           C

C — C — C — C — C = C — C → C — C — C — C — C — C;
    |                           |       |
    C                           C       C

C — C — C — C = C — C — C → C — C — C — C — C — C.
    |                           |   |
    C                           C   C
```

Используя предложенный ранее механизм изомеризации, превращение углеводородов этого типа можно представить следующим образом *:

C−C(C)−C−C−C=C + HA → C−C(C)−C−C−CA−C →(−HA) C(C)(C)−C−C−C (трехчленное кольцо) →(+H_2) C−C(C)−C−C(C)−C;

C−C(C)−C−C−C=C → C−C(C)−C−C=C−C + HA → C−C(C)−C−CA−C−C →(−HA) C(C)(C)−C−C−C (трехчленное кольцо) →(+H_2) C−C(C)−C(C)−C−C,

C−C(C)−C−C−C=C → C−C(C)=C−C−C−C →(+H_2) C−C(C)−C−C−C−C.

Вторая группа исследованных нами углеводородов — это олефины с четвертичным углеродным атомом. Проводя исследование превращений углеводородов этого типа, мы стремились выяснить возможность сохранения легко разрушающейся группировки четвертичного углерода в условиях алюмосиликатного и вообще любого кислотного катализа. Как показали опытные данные, в том случае, когда в исходном углеводороде двойная связь связана с боковой алкильной группой (третичная двойная связь), четвертичная группировка может сохраниться. При отсутствии же в исходном углеводороде третичной двойной связи четвертичная группировка легко разрушается. Применяя предложенную нами схему, процессы можно представить следующим образом:

C−C(C)(C)−C(C)=C + HA → C−C(C)(C)−CA(C)−C →(−HA) C−C(C)(1.C)−C(C)−C (трехчленное кольцо; 2.) →(+H_2)

→(+H_2) 1. C−C(C)(C)−C(C)−C, 2. C−C(C)−C−C(C)−C

Образование некоторого количества 2,4-диметилпентана происходит вследствие разрыва трехчленного кольца по направлению «2»; то же для 4,4-диметилпентена-1:

C−C(C)(C)−C−C=C → C−C(C)(C)−C=C−C → C−C(C)(1.C)−C−C−C (трехчленное кольцо; 2) →(+H_2) 1. C−C(C)−C(C)−C−C; →(+H_2) 2. C−C(C)−C−C_3

Мы не останавливаемся подробно на изомеризации гептена-1, 3-этилпентена-2 и диаллила, так как очевидно, что их превращения полностью укладываются в вышеописанные схемы.

Добавим, что 2-метилгексан, очевидно, образуется из гептена-1, а 3-метилгексан — из гептена-2, т. е. вполне аналогично превращениям 5-метилгексена -1. Интересно, что из гептена-1 образуется некоторое количество 2,4-диметилпентана, что, вероятно, происходит по следующей схеме:

---

* HA($HAlSiO_4$) сокращенное обозначение алюмосиликатного катализатора, рассматриваемого нами как кислота, имеющая атомы водорода «H», способные к обмену с водородными атомами углеводородов.

C=C−C₅ → C−C−C−C₃ (цикл с C) → C−C=C−C₃ (|C) → C−C−C−C−C (|C, C) $\xrightarrow{+H_2}$ C−C−C−C−C (|C, |C)

Превращение же 3-этилпентена-2 в 2-метилгексан идет, по всей вероятности, через промежуточное образование 3-метилгексена-2.

В ряду циклических олефинов наблюдается изомеризация, связанная как с расширением, так и с сужением нафтенового кольца. Интересно, что в то время как изомеризация 1-метилциклопентена-1 и 1-метилциклогексена-1 протекает (особенно для первого углеводорода) с трудом, изомеризация обоих соответствующих этилциклоолефинов происходит уже значительно легче. Особенно интенсивно протекает реакция расширения кольца у пятичленных цикланов. Такая же легкость превращения пятичленных цикланов под влиянием $AlCl_3$ была отмечена ранее в работах Зелинского с сотрудниками [2]. Характерно, что в нашем случае состав конечных продуктов (по относительному содержанию пятичленных и шестичленных цикланов) был приблизительно одинаков для всех исходных углеводородов. Примерное отношение пятичленных и шестичленных цикланов, как 1 : 2 (в опытах при 250°).

При переходе к более высоким температурам (табл. 2) изомеризация, связанная с расширением нафтенового кольца пятичленных цикленов, заметно снижается, что находится в общем соответствии с большей устойчивостью при высоких температурах пятичленных нафтенов. Имеющиеся в литературе данные по равновесию близких по строению углеводородов приведены в табл. 3 [3].

Таблица 3

Температура в °С	Состав равновесной смеси в %			
	[пятичленное кольцо]—C	[шестичленное кольцо]	[пятичленное кольцо с двойной связью]—C	[шестичленное кольцо с двойной связью]
250	79	21	—	—
300	84	16	34	66
400	90	10	94	6

Вообще же надо отметить, что в условиях алюмосиликатного катализа состав получающихся продуктов изомеризации нередко очень далек от равновесного. Происходит это потому, что протекающая параллельно реакция перераспределения водорода вносит значительные изменения в состав конечных продуктов изомеризации, предпочтительно насыщая те или иные формы углеводородов. Это обстоятельство проибретает еще большее значение, если учесть, что парафины и циклопарафины в этих условиях химически инертны. Наиболее характерным примером является сравнение изомеризации 1-метилциклопентена-1 и 1-этилциклопентена-1. Так как шестичленный изомер первого углеводорода (циклогексен) имеет вторичную двойную связь, а соответствующий изомер второго углеводорода (метилциклогексен) — третичную двойную связь, а в условиях алюмосиликатного катализа селиктивно насыщаются углеводороды с третичной двойной связью, то в конечном итоге катализат метилциклопентена состоит только из метилциклопентана, в то время как катализат этилциклопентена содержит 55% шестичленных нафтенов.

Вернемся к данным табл. 2. Примерно одинаковый состав продуктов изомеризации 1-пропилциклогексена-1 и аллилциклогексана заставляет предположить легкую миграцию двойной связи из боковой алкильной

группы в кольцо. Аналогичная легкость передвижения двойной связи аллилциклогексана над платиновым контактом была ранее отмечена в работе Левиной [4]. Другим доказательством образования из аллилциклогексана 1-пропилциклогексена служит тот факт, что реакция перераспределения водорода в обоих углеводородах протекает примерно с одинаковой интенсивностью, и в несколько раз сильнее, чем в алифатических олефинах [5].

Более интересным нам представляется другой тип изомерных превращений циклоолефинов, а именно, перераспределение радикалов, протекающее следующим образом:

Такой тип изомеризации обнаружен нами на примерах 1-этилциклогексена-1 и в меньшей степени 1-этилциклопентена-1. Недавно в литературе появилось сообщение о том, что изомеризацию подобного рода испытывает изопропилциклогексен при контакте с глиноземом, пропитанным HCl [6]. Изомеризация в этом направлении в наших опытах протекала весьма интенсивно и при 250° и при 400°.

В частности, все шестичленные нафтены катализата 1-этилциклогексена-1 состояли из диметилциклогексанов. Интересно, что при 250° единственным продуктом изомеризации является 1,4-диметилциклогексан и лишь в опыте при 400° обнаружено присутствие сравнительно небольшого количества (20%) 1,3-диметилциклогексана. Каков же механизм этого превращения? Из двух возможных схем: а) алкилирование кольца метильными радикалами, образовавшимися за счет боковой цепи, и б) нескольких последовательных превращений циклических колец предпочтение следует отдать последней схеме. Алкилирование при атмосферном давлении и столь низкой для алюмосиликатов температуре, как 250°, требующее к тому же распада этильного радикала, представляется мало вероятным; тем более, что в этих же условиях из аллилбензола получается только моноалкилбензол, т. е. никакого перераспределения радикалов в углеводороде, вообще говоря, гораздо легче подвергающемуся алкилированию, не происходит. Естественнее представить изомеризацию данного типа следующими схемами:

Вышеприведенные схемы превращения колец весьма вероятны, так как отдельные стадии сами по себе вполне реальны и опытные данные (см. табл. 2) подтверждают это. В конечном итоге получается наиболее устойчивая для данных условий форма циклопентенового или циклогексенового углеводорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование изомерных превращений углеводородов проводилось нами в проточной системе. Условия опытов и методика анализа полученных углеводородных смесей опубликованы ранее [1]. Ниже будут приведены данные об исследовании тех продуктов, анализ которых проводился по схемам, отличным от ранее сообщенных. Главным образом это относится к анализу продуктов превращения 1-этилциклогексена-1, который проводился путем окисления предварительно продегидрированной над платинированным углем фракции C_8 катализата. Окисление проводилось в условиях, описанных Исагулянц и Егоровой [7].

В опыте, проведенном при 250° после соответствующих операций (окисление $KMnO_4$), были получены кристаллы, возгоняющиеся без плавления при температуре свыше 240°. Элементарный состав последних соответствовал элементарному составу фталевых кислот:

Найдено %: C 57,82; 57,67; H 3,77; 3,69; O 39,41; 39,64 (по разности)
Вычислено %: C 57,85; H 3,64; O 38,53

Кипячением с метиловым спиртом, насыщенным 5%-ной HCl, кислоты были переведены в диметиловые эфиры, температура плавления которых соответствовала температуре плавления диметилового эфира терефталевой кислоты (139°).

В опыте, проведенном при 400°, после тех же операций были получены кристаллы, также возгоняющиеся без плавления. Элементарный состав последних соответствовал фталевым кислотам:

Найдено %: C 57,88; 57,79; H 3,70; 3,63; O 39,42; 39,58 (по разности)

Полученные метиловые эфиры плавились в широком интервале температур (120—139°), но после перекристаллизации из эфира основная масса продукта плавилась при 139°. Используя различную растворимость изофталевой и терефталевой кислот в спирте, найдено, что в исследуемом продукте находится ~70% терефталевой кислоты. Тем же способом было установлено, что при окислении предельных продуктов превращения аллилбензола получается только бензойная кислота (т. пл. 123°).

Структуры полученных продуктов превращения алифатических углеводородов, а также структуры пятичленных цикланов катализата 1-этилциклопентена-1 были установлены на основании спектров комбинационного рассеяния света.

Использованные в работе углеводороды получались синтетическим путем: по реакции Гриньяра с последующей дегидратацией третичных спиртов медленной перегонкой с иодом или по реакции Гриньяра-Вюрца, согласно методике, резработанной Казанским с сотрудниками [8]. Так, 4-метилпентен-1 получен конденсацией магнийбромизопропила с бромистым аллилом. Диаллил получен по методике Кортес, исходя из бромистого аллила [9]. 5-Метилгексен-1 получен конденсацией магнийизобутилбромида и хлористого аллила, гептен-1 — из магнийбромбутила и бромистого аллила. 4,4-Диметилпентен-1 получен действием хлористого аллила на магнийхлортретичный бутил. 3-Этилпентен-2 приготовлен из триэтилкарбинола, полученного, по Гриньяру, из магнийбромэтила и эфира пропионовой кислоты. 2,3,3-Триметилбутен-1 получен из пентаметилэтола. Спирт синтезирован из магнийиодметила пинаколина. 6-Метилгептен-1 получен конденсацией магнийбромизоамила и бромистого аллила. 1-Этилциклогексен и 1-пропилциклогексен приготовлены из соответствующих спиртов, полученных, по Гриньяру, из магнийбромэтила и магнийбромпропила и циклогексанона. 1-Этилциклопентен-1 получен из спирта, синтезированного из магнийбромэтила и циклопентанона. Аллилциклогексан и аллилбензол получены конденсацией соответствую-

щих магнийбромалкилов с бромистым аллилом. Константы углеводородов после очистки и разгонки на колонке в 10 теоретических тарелок приведены в табл. 4.

Таблица 4

Константы углеводородов

Углеводород	Т. кип. в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Бромное число
4-Метилпентен-1	53—54	1,3820	0,6683	185
Диаллил	59—60	1,4040	0,6945	391
5-Метилгексен-1	84—85	1,3965	0,6926	165
Гептен-1	93—94	1,4000	0,7031	160
2-Метилгексен-2(1)	91—95	1,4070	0,7053	162
3-Этилпентен-2	93—95	1,4150	0,7210	167
4,4-Диметилпентен-1	71—72	1,3925	0,6991	162
2,3,3-Триметилбутен-1	77—79	1,4025	0,7060	164
6-Метилгептен-1	112—114	1,4065	0,7121	142
1-Этилциклопентен-1	104—106	1,4420	0,7989	179
1-Этилциклогексен-1	134—136	1,4566	0,8290	141
1-Пропилциклогексен-1	150—152	1,4580	0,8410	110
Аллилциклогексан	148—151	1,4507	0,8088	118
Аллилбензол	157—159	1,5112	0,8930	134

Пользуясь случаем, автор приносит глубокую благодарность Г. Д. Гальперн и А. Н. Кислинскому за любезное проведение спектроскопических исследований.

ВЫВОДЫ

1. Олефиновые и циклоолефиновые углеводороды в присутствии алюмосиликатного катализатора при температуре 250° испытывают значительные структурные изменения, хорошо объясняемые посредством схемы, предполагающей промежуточное образование алкилциклопропановых углеводородов. Наиболее характерные типы изомерных превращений следующие: 1) изомеризация нормальных олефинов в моноалкилалкены с алкильной группой по месту двойной связи; 2) образование из моноалкилалкенов, с удаленной от кратной связи боковой алкильной группой, диалкилалкенов, 3) разрушение группировки четвертичного углеродного атома, за исключением тех случаев, когда, кроме четвертичного углерода, в молекуле находится третичный углеродный атом с примыкающей к нему кратной связью; 4) при изомеризации цикленов состава C_7 и выше образуется смесь, состоящая из $^2/_3$ шестичленных и $^1/_3$ пятичленных нафтенов; 5) среди углеводородов с первично-вторичной двойной связью наблюдается легкое передвижение кратной связи в сторону образования несимметрично замещенных производных этилена; 6) происходит уменьшение числа углеродных атомов в боковых алкильных группах.

2. Конечный результат каталитических превращений олефиновых углеводородов над алюмосиликатом надо рассматривать как совокупность процессов изомеризации и перераспределения водорода, причем в первую очередь образуются такие формы непредельных углеводородов, которые мало склонны в условиях опыта к изомерным превращениям и которые легко насыщаются в дальнейшем за счет перераспределения водорода. Наиболее характерными формами получающихся предельных углеводородов состава C_6 — C_8 и температуры 250° мы считаем: 2-метилалканы; 2,3-, 2,4- и 2,5-диметилалканы; метилциклопентан; метилциклогексан, а также 1,3-диметилциклопентан и 1,4-диметилциклогексан.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
13.II.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Петров, А. В. Фрост, М. И. Батуев, Изв. АН СССР, ОХН **1951**, № 6, 745.
2. Н. Д. Зелинский, М. Б. Турова-Поляк, Н. Ф. Цветкова, Е. Г. Трещова, ЖОХ 21, 2156 (1951).
3. Сб. Физико-химические свойства углеводородов, Гостоптехиздат, вып. 3, стр. 374, 1951.
4. Р. Я. Левина, Ф. Ф. Цуриков, ЖОХ **7**, 1250 (1934).
5. А. А. Петров, А. В. Фрост, ЖОХ **22**, 1773 (1952).
6. H. Pines, J. Am. Chem. Soc. **64**, 4872 (1952).
7. В. И. Исагулянц, Г. М. Егорова, Химия нефти, Гостоптехиздат, 1949, стр. 107.
8. Синтезы органических соединений, сб. под ред. акад. А. Н. Несмеянова и проф. П. А. Боброва, Изд. АН СССР, 1950, стр. 34, 58.
9. F. Cortes, J. Am. Chem. Soc. **51**, 2266 (1929).
10. G. Egloff, Physical constants of hydrocarbons», N. Y., 1939.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 1

Я. М. ПАУШКИН, М. В. КУРАШЕВ

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ИЗМЕНЕНИЕ ЕЕ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Основным свойством кислотных катализаторов является электропроводность, связанная с электрополярной структурой кислот. Кислотный катализ, по современным взглядам, объясняется способностью кислот диссоциировать на ионы, которые принимают участие в промежуточных стадиях реакции. Механизм реакции алкилирования (I) и полимеризации (II) с участием протонов может быть представлен следующей схемой [1]:

$$(CH_3)_2C = CH_2 + H^+ \rightarrow (CH_3)_3 C^{\oplus} \xrightarrow{C_4H_8} C_8H_{17}^{\oplus} \begin{cases} \xrightarrow{i\text{-}C_4H_{10}} C_8H_{18} + (CH_3)_3 C^+ & \text{(I)} \\ \xrightarrow[C_4H_8]{} C_8H_{16} + H^+ & \text{(II)} \end{cases}$$

Реакция инициируется присоединением протона к двойной связи, что приводит к образованию бутилкарбоний-иона. Затем карбоний-ион присоединяется к изобутилену с образованием октилкарбоний-иона, который в зависимости от условий реакции, в присутствии изобутана, превращается в изооктан- и карбоний-ион (алкилирование), а при полимеризации с отщеплением протона — в изооктилен.

В связи с участием ионов в реакции интересно исследовать электропроводность кислотных катализаторов как дополнительный физико-химический параметр, отражающий изменение свойств катализатора и прежде всего его ионного характера в процессе реакции. Волькенштейн [2] указывает, что каталитическую активность, так же как и электропроводность, следует относить к категории «структурно-чувствительных» свойств гетерогенных катализаторов. Существует связь между каталитической активностью полупроводника и его электропроводностью, т. е. между константой скорости реакции, и электропроводностью катализатора $\varkappa$ при определенной температуре, что представляется функцией:

$$k_T = k\varphi(\varkappa_T).$$

Электропроводность может служить характеристикой активности, лишь поскольку речь идет о различных образцах одного и того же катализатора, отличающегося содержанием примеси, не меняющей в целом его природу. Удельная электропроводность жидких электролитов определяется концентрацией ионов и их подвижностью:

$$\varkappa = c(u + v),$$

где $\varkappa$ — удельная электропроводность; c — концентрация ионов; u и v — подвижность ионов, т. е. произведение заряда на скорость. Подвижность ионов водорода 313 кулсм/сек, ионов F^-, NO_3^-, $^1/_2\,SO_4^-$ изменяется в пределах от 46,6 до 67 кул/см.

В области гетерогенных катализаторов чисто теоретически установлен прямая связь между каталитической активностью и электропроводность катализаторов. Если бы кислотный катализ непосредственно вызывалс свободными протонами, то можно было бы искать связь между электро проводностью и каталитической активностью.

Однако, как будет видно ниже, общей зависимости между электропро водностью и каталитической активностью кислотных катализаторов н наблюдается. Это можно объяснить тем, что и в безводных кислотах про тоны не встречаются в свободном состоянии, а входят в состав сложны ионов типа $[H_2X]^+$. Следовательно, образование карбоний-иона може быть связано с двумя последовательными стадиями: отщеплением прото на от сложного иона $[H_2F]^+$, $[H_3SO_4]^+$, $[H_4PO_4]^+$ и присоединением ег к двойной связи. Тенденция к отщеплению протонов у разнородных ионо неидентична и может не быть связана с электропроводностью.

Наиболее полно каталитическую активность отражает функция Га мета [3], которая определяется при помощи индикаторов и характеризуе тенденцию кислоты-катализатора к отщеплению протона при появлени акцептора протонов. Поскольку этот метод связан с применением окрашен ных индикаторов, то он пригоден только для неокрашенных сред.

В настоящей работе изучалась электропроводность ряда кислотны катализаторов в связи с их каталитической активностью, а также иссле довалась электропроводность в процессе реакций алкилирования полимеризации. Помимо обычных катализаторов алкилирования полимеризации существенный интерес представляют соединения фтористог бора, которые образуют большую группу катализаторов. Среди них наи больший интерес представляют сильные комплексные кислоты, такие как $BF_3 \cdot H_2O$; $BF_3 \cdot 2H_2O$; $HF \cdot H_2O \cdot BF_3$; $H_3PO_4 \cdot BF_3$.

В последнее время появился ряд работ, посвященных электрохими соединений фтористого бора. Однако опубликованные по этому вопрос материалы весьма ограничены и касаются только нескольких соедине ний. Так, до 1950 г. была известна электропроводность примерно тольк пяти соединений фтористого бора [4]:

Соединение	Электропроводность при 25°	
$(C_2H_5)O \cdot BF_3$	$\varkappa = 2{,}97 \cdot 10^{-4}$ ом$^{-1}$·см$^{-1}$	[4]
$BF_3 \cdot H_2O$	$\varkappa = 42{,}0 \cdot 10^{-3}$ ом$^{-1}$·см$^{-1}$	[4]
$BF_3 \cdot 2H_2O$	$\varkappa = 105{,}0 \cdot 10^{-3}$ ом$^{-1}$·см$^{-1}$	[5]
$BF_3 \cdot 2CH_3OH$	$\varkappa = 22 \cdot 10^{-3}$ ом$^{-1}$·см$^{-1}$	[4]
$BF_3 \cdot 2C_6H_5OH$	$\varkappa = 1{,}1 \cdot 10^{-3}$ ом$^{-1}$·см$^{-1}$	[6]
BF_3 (жидкий при —120°)	$\varkappa = 5 \cdot 10^{-10}$ ом$^{-1}$·см$^{-1}$	[7]

У эфирата фтористого бора исследована электропроводность в пре делах —9,4°÷+44,7° [4], которая соответственно изменяется с темпе ратурой от $1{,}344 \cdot 10^{-4}$ до $4{,}58 \cdot 10^{-4}$ ом$^{-1}$·см$^{-1}$; у дигидрата фтористого бор $BF_3 \cdot 2H_2O$ электропроводность изменяется в пределах +2,6÷+45,5° от $4{,}81 \cdot 10^{-2}$ до $10{,}52 \cdot 10^{-2}$ ом$^{-1}$·см$^{-1}$ [8]. Изменение электропроводност с температурой носит линейный характер.

Недавно опубликована работа Скляренко [9] по определению электро проводности и других физико-химических свойств ортофосфорной кисло ты различных концентраций при 25°.

Концентрация H_3PO_4 в %	Плотность в г/см^3	Удельная электропроводность в ом$^{-1}$·см$^{-1}$
81,39	2,6401	0,09916
88,22	1,7242	0,07466
93,10	1,7886	0,06150
97,35	1,8443	0,05093

Для серной кислоты концентраций 80,90 и 100% при 18° приводитс электропроводность соответственно 0,110; 0,107 и 0,0157 ом$^{-1}$·см$^{-1}$.

Исследование электропроводности уже небольшого числа соединений BF_3 способствовало выяснению структуры соединений фтористого бора [10]. Так, высокая электропроводность гидратов фтористого бора указывает, что они представляют сильные кислоты типа гидрокситрифторборной кислоты $H^+[HO : BF_3]$ и гидрата трифторборной кислоты $H_3O^+[HO : BF_3]$. Этилэфират фтористого бора имеет значительно бо́льшую электропроводность, а именно $2{,}97 \cdot 10^{-4}$ ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$, по сравнению с исходным эфиром $3 \cdot 10^{-13}$ ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$, и жидким BF_3 $5 \cdot 10^{-10}$ ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$, что указывает на значительную ионизацию молекулы эфирата. Электролиз этилэфирата сопровождается выделением водорода и этана. Все это позволяет рассматривать эфират фтористого бора как этилпроизводное этокситрифторборной кислоты $C_2H_5^+[C_2H_5O : BF_3]$, ионизация которого по сравнению с кислотой выражена в меньшей мере [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электропроводность кислотных катализаторов определялась обычным методом на установке, состоящей из звукогенератора переменного тока ГЗ-1, магазина сопротивления Р-14, барабанного реохорда и сосудика с платиновыми электродами. При определении электропроводности катализатор в количестве 5—6 мл помещался в стаканчик, который выдерживался в термостате до заданной температуры, затем в электролит опускались платиновые электроды и измерялась электропроводность. Делалось несколько замеров удельной проводимости, па основании которой вычислялась удельная электропроводность по формуле $\varkappa = c \cdot k$, где c — емкость сосуда; k — удельная электропроводность. Ниже приводится электропроводность ряда кислотных катализаторов, по определению авторов, и характер каталитической активности катализаторов в реакциях алкилирования и полимеризации.

Хотя кислотные катализаторы не представляют собой вполне химически чистых веществ, так как не могли быть перегнаны или очищены известными способами, однако различные образцы одного и того же катализатора, приготовленные в различное время, имели электропроводность одного порядка. В табл. 1 систематизирована активность ряда катализаторов, дана их электропроводность и каталитическая активность.

Таблица 1

Электропроводность и каталитическая активность ряда катализаторов *

№ по пор.	Катализатор	Электропроводность при 25° в ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$			Алкилирование изобутана, изопентана олефинами **			Полимеризация при атм давлении и при 100° **		
		удельная	эквивалентная	молярная	C_2H_4	C_3H_6	C_4H_8	C_2H_4	C_3H_6	i-C_4H_8
1	HF	—	—	—	0	+	+	0	+	+
2	$H_3PO_4 \cdot BF_3$	0,00722	0,205	0,615	+	+	+	Слабо	+	+
3	$H_4P_2O_7 \cdot 2BF_3$	0,0067	0,270	1,080	+	+	+	»	+	+
4	$BF_3 \cdot H_2O$	0,0386	0,940	1,880	+	+	+	—	+	+
5	$BF_3 \cdot 2H_2O$	0,1660	—	—	0	0	0	0	0	+
6	$CH_3OH \cdot BF_3$	0,01371	0,966	—	0	Слабо	+	—	—	—
7	$C_2H_5OH \cdot BF_3$	0,00854	0,718	—	0	»	+	0	—	—
8	$C_6H_5OH \cdot BF_3$	0,00053	—	—	0	0	0	0	+	+
9	$(C_2H_5)_2O \cdot BF_6$	0,0003	—	—	0	0	0	0	0	+
10	$H_2SO_4 + BF_3$	0,03569	—	—	+	+	+	—	+	+
11	H_2SO_4	0,03569	1,158	2,316	0	Слабо	+	0	Слабо	+
12	H_3PO_4	0,0510	0,885	2,66	0	0	0	0	0	+

* Способы приготовления катализаторов и их свойства изложены на страницах печати [10, 11].

** Знак + указывает, что реакция идет; знак 0, что реакция не протекает.

Общей связи между электропроводностью и каталитической активностью не наблюдается. Сильные кислоты, представляющие активные катализаторы, имеют в ряде случаев более низкую электропроводность, чем мало активные катализаторы.

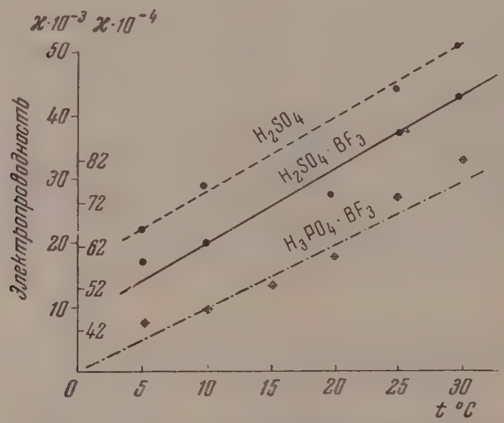
Ниже приводится изменение электропроводности основных катализаторов в зависимости от температуры.

Таблица 2

Изменение электропроводности ряда катализаторов от температуры

Температура в °С	Удельная электропроводность в $ом^{-1} \cdot см^{-1}$			
	H_2SO_4(100,1%)	H_2SO_4(100,1%)+BF_3	$H_3PO_4 \cdot BF_3$	H_3PO_4
0	—	—	0,003207	—
5	0,022005	0,017147	0,004357	—
10	0,029177	0,020119	0,004592	—
15	—	0,025250	0,005209	—
20	0,033685	0,027058	0,005834	—
25	0,043595	0,035694	0,007227	0,0510
30	0,049742	0,041639	0,008108	—

Изменение электропроводности от температуры имеет линейный характер (фиг. 1).



Фиг. 1. Изменение электропроводночти катализаторов от температуры

Далее изучалось изменение электропроводности в процессе реакци полимеризации и алкилирования. Для реакции были взяты химическ чистые бензол, изопентан, олефины — пропилен и изобутилен, которы готовились дегидратацией соответствующих спиртов (содержание олефи нов в газе 98—99%). Проводился ряд последовательных опытов, посл каждого из которых определялся выход полимеров или алкилата, удели ный вес, электропроводность и концентрация катализатора.

Изменение электропроводности при алкилировании бензола пропи леном. Проводились последовательные опыты алкилирования бензол пропиленом при атмосферном давлении и 15°. В каждый опыт бралос 200 мл бензола, 30,5 л пропилена (молярное отношение 2,75 : 1) и 25 м катализатора, который участвовал в ряде последовательных опыто

После каждого опыта продукт реакции, состоящий из изопропилбе зола (т. кип. ~152°) и полиизопропилбензола, разгонялся и определялс

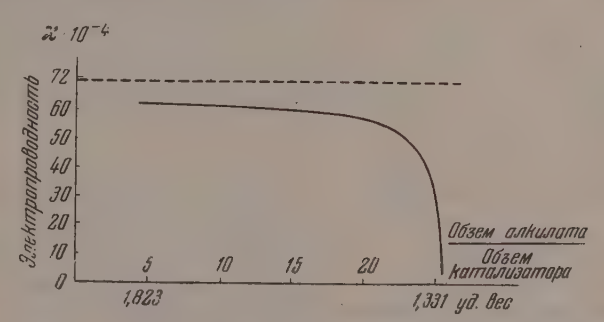
выход алкилата, кипящего выше 120°, в расчете на взятый пропилен. Подробно методика алкилирования уже освещалась авторами [11]. Результаты опытов приводятся в табл. 3.

Таблица 3

Изменение выхода, расхода и свойств катализатора $H_3PO_4 \cdot BF_3$ в процессе алкилирования бензола пропиленом

№ опыта	Выход алкилата на пропилен (т. кип. 120°)	Расход катализатора в % на полученный алкилат	Уд. вес катализатора	Уд. электропроводность при 25° в $ом^{-1} \cdot см^{-1}$
0	—	—	1,900	0,00722
1	186	46,2	1,823	0,00647
2	220	21,4	1,816	0,00624
3	236	13,9	1,812	0,00618
4	260	2,9	1,625	0 00535
5	130	8,5	1,331	0,00058

В процессе реакции концентрация катализатора падает за счет растворения в нем непредельных углеводородов, что сказывается на снижении удельного веса и электропроводности. В определенный момент катализатор резко теряет активность (падает выход) этому моменту отвечает резкое падение электропроводности и удельного веса катализатора. На графике фиг. 2 представлено изменение удельной электропроводности катализатора в процессе реакции за ряд последовательных опытов, проведенных с одной порцией катализатора.



Фиг. 2. Изменение электропроводности катализаторов в процессе реакции

Изменение электропроводности при алкилировании изопентана изобутиленом. Опыт алкилирования изопентана изобутиленом был проведен с 98,5%-ной серной кислотой. В 50 мл изопентана с 30 мл серной кислоты при энергичном перемешивании и 10°, пропускалось 5 л изобутилена, после чего от углеводородного слоя отгонялся алкилат, кипящий в пределах 30—170°, и остаток выше 170°. Результаты опытов приводятся в табл. 4.

Изменению активности катализатора в реакции алкилирования сопутствует изменение электропроводности, поэтому электропроводность катализатора может являться дополнительной характеристикой процесса алкилирования.

Электропроводность серной кислоты при полимеризации пропилена и изобутилена. Алкилирование всегда в той или иной степени сопровождается полимеризацией, а в ряде случаев полимеризация представляет самостоятельный процесс, поэтому изучение электропроводности катализаторов в процессе полимеризации представляет несомненный интерес.

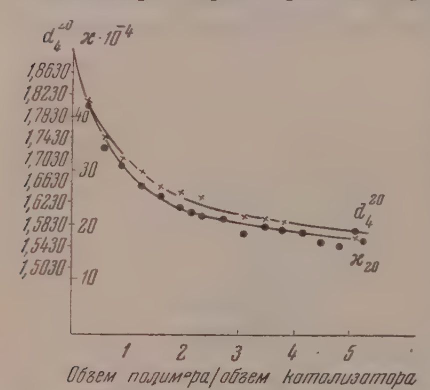
Таблица 4

Изменение выхода, расхода и свойств серной кислоты в процессе алкилирования изопентана изобутиленом *

№ опыта	Выход алкилата в % на изобутилен		Уд. вес алкилата d_4^{20}	Расход катализатора в % на алкилат	Уд. вес кислоты d_4^{20}	Концентрация кислоты в %	Уд. электропроводность при 25° в ом⁻¹·см⁻¹
	при 30—170°	при >170°					
0	—	—	—	0	1,842	98,3	0,1150
3	183	28	0,708	209	1,766	90,0	0,1000
4	162	58	0,710	85,5	1,734	86,9	0,0930
6	62	82	0,729	83,7	1,690	83,0	0,0674
7	20	105	0,746	53,2	1,525	62,6	0,0341
8	12,5	42	0,760	51	1,4190	60,6	0,0233

* Подробная методика эксперимента уже изложена авторами [11].

Полимеризация олефинов с H_2SO_4 и $H_3PO_4 \cdot BF_3$ проводилась в растворителе — гептане; пропилен или бутилен пропускались в эмульсию катализатора с растворителем при энергичном перемешивании. Температура реакции 20—25°, скорость пропускания газа 1—1,5 л/час, после каждого опыта, в течение которого пропускалось 4—5 л газа, углеводородный слой отделялся от кислотного, промывался, сушился и гептан, кипящий при 98,4°, отгонялся до температуры 100°, так как полимеры, получающиеся в этих условиях, кипят выше 100°. После каждого опыта определялся удельный вес катализатора, электропроводность и титруемая кислотность. Полимеры специальным исследованиям не подвергались, так как этот вопрос освещался в предыдущих работах [11].



Фиг. 3. Изменение электропроводности и удельного веса в процессе полимеризации изобутилена

Полимеризация пропилена серной кислотой протекала неинтенсивно, большая часть C_3H_6 растворялась в кислоте, что приводило к быстрому увеличению объема кислотного слоя, падению концентрации кислоты и электропроводности, в результате чего дальнейшая полимеризация прекращалась. В аналогичных условиях изобутилен полимеризовался хорошо, концентрация кислоты и электропроводность снижались медленно, на протяжении ряда опытов выход заметным образом не изменился. Результаты опытов приводятся в табл. 5.

На фиг. 3 сравнивается изменение электропроводности катализатора H_2SO_4 при полимеризаци пропилена, изобутилена и алкилирования изобутиленом. При полимеризации происходит резкое изменение электрохимических свойств катализатора, при алкилировании же катализатор изменяется медленно. Введение в реакцию вещества, способного алкилироваться, повышает устойчивость серной кислоты при взаимодействии ее с олефинами. Таким образом, побочный процесс полимеризации при алкилировании будет способствовать отравлению катализатора.

Таблица 5

Изменение свойств катализатора H_4SO_4 в процессе полимеризации пропилена и изобутилена

№ опыта	Выход полимера в % от теории	Уд. вес полимера d_4^{20}	Катализатор			Изменение уд. электропроводности в $ом^{-1} \cdot см^{-1}$
			расход в %	уд. вес d_4^{20}	концентрация в %	
			Пропилен			
0	—	—	—	1,8351	93,5	0,10773
1	20,8	0,7450	3200	—	—	0,08644
2	15,0	0,7533	1835	1,6393	—	0,05823
4	11,4	0,7644	1106	1,3500	60,9	0,01620
6	4,2	0,7688	890	1,3327	40,3	0,00411
8	Следы	—	—	1,2700	20,4	0,00148
			Изобутилен			
1	83,6	0,7460	2100	1,8039	92,0	0,09802
2	66,4	0,7464	654,1	1,7180	86,1	0,07694
5	65,8	0,7852	341,1	1,6254	78,4	0,05358
7	66,4	0,7926	222,4	1,5554	68,9	0,03559
9	95,4	0,7734	154,7	1,5156	67,6	0,02506
10	74,3	0,8012	104,1	1,4220	60,1	0,01920

Соединение фтористого бора с ортофосфорной кислотой является одним из наиболее активных катализаторов полимеризации среди известных. Было изучено изменение его электропроводности в процессе полимеризации пропилена и изобутилена. Опыты проводились в условиях, аналогичных предыдущим; катализатор состава $H_3PO_4 \cdot BF_3$ (уд. вес 1,906) брали в количестве 30 мл.

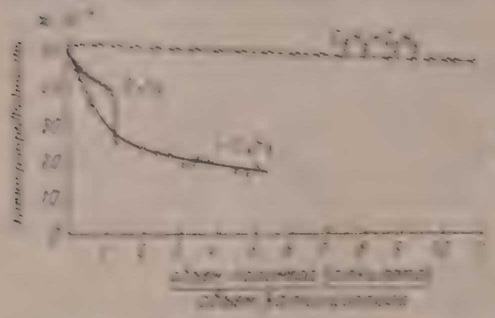
Таблица 6

Изменение свойств катализатора $H_3PO_4 \cdot BF_3$ в процессе полимеризации пропилена и изобутилена

№ опыта	Выход полимера в % от теории	Уд. вес полимера	Катализатор		Изменение уд. электропроводности в $ом^{-1} \cdot см^{-1}$
			расход в %	уд. вес	
			Пропилен		
0	—	—	—	1,903	0,00520
2	81,3	0,7870	728	1,8201	0,00450
4	81,5	0,7951	360	1,7884	0,00421
6	95,0	0,7844	241	1,7831	0,00403
8	70,4	0,7824	187	1,7020	0,00240
			Изобутилен		
1	62,9	0,8119	866,7	1,8118	0,00427
2	74,6	0,8001	418,6	1,7464	0,00345
4	89,5	0,8050	190,0	1,6781	0,00273
7	95	0,8010	99,2	1,6361	0,00218
11	85,6	0,8156	61,1	1,5897	0,00197
15	70,1	0,8374	45,6	1,5641	0,00189

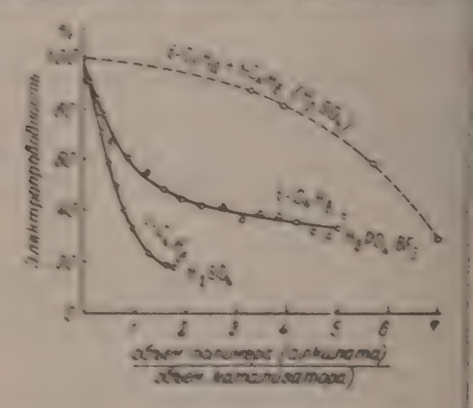
Изобутилен полимеризуется с комплексом ортофосфорной кислоты и фтористого бора очень легко, поэтому выход полимера практически не изменился за 15 последовательных опытов. При полимеризации пропилена катализатор также не отработался до окончания опыта.

Интересная картина наблюдается при сравнении электропроводности катализатора $H_3PO_4 \cdot BF_3$ в реакциях полимеризации пропилена, изобутилена и алкилирования бензола пропиленом, которая представлена на фиг. 4. Здесь мы наблюдаем аналогичную картину, как и в случае серной кислоты. Катализатор мало изменяется при полимеризации, хотя является одним из наиболее активных катализаторов полимеризации.



Фиг. 4. Изменение электропроводности $H_3PO_4 \cdot BF_3$ в процессе алкилирования и полимеризации

На фиг. 5 показаны изменения в процессах электропроводности серной кислоты и комплекса ортофосфорной кислоты с фтористым бором при полимеризации изобутилена и алкилировании изопентана изобутиленом.



Фиг. 5. Изменение электропроводности катализаторов в процессе полимеризации и алкилирования

Наиболее резкое изменение электропроводности в процессе реакции наблюдается у серной кислоты. Электропроводность катализаторов быстро меняется при полимеризации и медленно — при алкилировании.

Снижение каталитической активности и электропроводности катализаторов в процессе полимеризации и алкилирования углеводородов объясняется накоплением в катализаторе примесей кислых и средних эфиров, имеющих малую электропроводность и не диссоциирующих на ионы. Следовательно, понижается концентрация основного вещества, проводящего ток и являющегося катализатором, поэтому наблюдается определенная связь между каталитической активностью и величиной электропроводности при условии, если в реакционную массу не попадает вода.

ВЫВОДЫ

1. Изучена и систематизирована электропроводность ряда кислотных катализаторов и сопоставлена с их каталитической активностью.

2. Между каталитической активностью и электропроводностью не наблюдается общей связи в случае различных катализаторов, однако

в пределах одного и того же катализатора в процессе реакции полимеризации и алкилирования электропроводность является наглядной характеристикой активности катализатора. Электропроводность падает параллельно удельному весу и титруемой концентрации катализатора.

3. Сопоставление электропроводности в реакции полимеризации и алкилирования показывает, что при алкилировании электропроводность изменяется весьма медленно, а при полимеризации — очень быстро. Хотя реакция алкилирования протекает с сильными кислотами и вообще с меньшей группой катализаторов, чем полимеризация, однако устойчивость катализатора при алкилировании значительно выше, чем при полимеризации.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
23.II.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Whitmor, Chem. Eng. News 26, 10, 668 (1948).
2. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ 25, 10, 1214 (1951).
3. А. И. Шатенштейн, Теория кислот и оснований, Госхимиздат, 1949.
4. N. N. Greenwood, K. L. Martin, H. J. Emeleus, J. Chem. Soc. 1950, 3030.
5. A. Klinkenberg, Chem. Weekblad, 34, 23 (1937).
6. J. A. Nieuwland, R. R. Vogt, W. L. Foohey, J. Am. Chem. Soc. 52, 1018 (1930).
7. A. A. Woolf, N. N. Greenwood, J. Chem. Soc. 1950, 2200.
8. N. N. Greenwood, R. L. Martin, J. Chem. Soc. 1951, 1915.
9. С. И. Скляренко, И. В. Смирнов, ЖФХ 25, 24 (1951).
10. Я. М. Паушкин ЖПХ 12, 1199 (1948).
11. А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, Соединения фтористого бора как катализаторы в реакциях алкилирования, полимеризации и конденсации, Гостоптехиздат, 1949.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 1

А. М. ПОЛЯКОВА, Л. Ф. ВЕРЕЩАГИН, А. А. САХАРОВА, Е. С. ТАМБОВЦЕВА

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ НА РЕАКЦИЮ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ГЛИЦИНМЕТИЛОВОГО ЭФИРА

Настоящая работа является продолжением работы Поляковой и Верещагина, посвященной вопросу влияния давления на гидролиз 2,5-дикетопиперазина и образования полипептидных связей [1]. Авторам удалось показать, что давление резко увеличивает скорость гидролиза дикетопиперазина. Помимо того, в конечной реакционной смеси, наряду с жидким гидролизатом, было обнаружено присутствие твердого, не растворимого в воде продукта. Предполагалось, что твердое соединение представляет собой полипептид, образовавшийся из остатков гидролизованного 2,5-дикетопиперазина.

Таким образом, как было показано, давление способствует не тольк увеличению скорости гидролиза 2,5-дикетопиперазина, но и образовани полипептидов из полученных в результате гидролиза молекул аминокислоты. Однако авторам указанной статьи не удалось определить средний молекулярный вес полученного твердого соединения вследствие практической нерастворимости его.

Вопрос о влиянии давления на скорость образования полипептидо из молекул аминокислот и их эфиров имеет, несомненно, большой теоретический и практический интерес. Ввиду этого, в настоящей работе был поставлена задача — изучить поведение эфиров аминокислот под давле нием. Выбор эфиров аминокислот в качестве мономера обусловливалс наличием в молекулах конечной алкоксильной группы, позволяюще сравнительно легко определить число звеньев в образовавшемся полимере даже в случае нерастворимости его в обычных органических раствори телях.

Объектом исследования был взят простейший представитель ряда эфи ров аминокислот — глицинметиловый эфир. Еще в 1888 г. Курциусом [2] впервые открывшим глицинметиловый эфир в свободном состоянии, был обнаружено, что, запаянный в трубку, он через несколько дней превращает ся в тверду белую массу. Это явление было названо «полимеризацией» но существо его не было раскрыто Курциусом. Позже, в 1904 г. [3], на при мере глицинэтилового эфира, им же было показано, что при полимеризаци глицинэтилового эфира в аналогичных условиях имеет место образовани тетраглицилсоединения $NH_2CH_2CO(NHCH_2CO)_2NHCH_2CO_2C_2H_5$, назва ного автором «биуретовым основанием». Курциусом было доказан обязательное присутствие в продуктах полимеризации глицинангидрид наряду с тетраглицилсоединением. Следующая работа по полимериз ции глициновых эфиров появилася в 1939 г.

В кратком сообщении Френкель и Катчальский [4] привели получе ные ими экспериментальные данные по поликонденсации глицинэтил вого эфира. Не делая выводов, авторы показали, что изменением сред температурных условий и пропусканием газа через эфир могут быть пол чены линейные полимеры с числом звеньев от 12 до 20. Все полученны полимеры напоминали собой роговое вещество и практически не раствор

лись в горячей воде. Наиболее детально вопросы поликонденсации глициновых эфиров освещаются в работе тех же авторов, относящейся к 1942 г. [5]. Сообщаемые в указанной работе сведения относительно поликонденсации глицинметилового,- этилового и - изобутилового эфиров взаимно дополняют друг друга. Авторами было показано, что глицинметиловый эфир, выдержанный в закрытом сосуде при комнатной температуре в течение месяца, дает фракцию, не растворимую в горячей воде и содержащую 18 аминокислотных остатков. Далее, при пропускании азота в течение 12 час. и выдерживании реакционной смеси в течение месяца при комнатной температуре получается полимер, состоящий из 30 звеньев. При хранении глицинметилового эфира в сухом серном эфире в течение 3 месяцев при комнатной температуре выделен глицинметиловый эфир с 27 звеньями, а при кипячении эфира в сухом ксилоле в течение 4 час. и последующем выдерживании реакционной смеси в течение 3 месяцев был получен полимер с числом звеньев, равным 35.

Френкель и Катчальский считают, что выделенные ими полимеры глициновых эфиров имеют линейно-цепную структуру, доказательством чего служат, по их мнению, следующие обнаруженные ими факты: 1) доказанное наличие конечных алкокси- и аминогрупп; 2) появление биуретовой реакции в процессе щелочного гидролиза высокополимерных молекул; 3) количественное совпадение числа глициновых остатков в конденсированном продукте (рассчитанного из процентного содержания алкоксигрупп) с числом молекул аминоуксусной кислоты, освобожденных при полном кислотном гидролизе конденсированных молекул.

Работа Френкель — Конрата и др. [6], появившаяся в 1945 г. и посвященная вопросам получения полиглициновых эфиров, по существу не содержит данных, отличных от приведенных. Сохраняя глицинметиловый эфир в растворе серного эфира при комнатной температуре в течение месяца, авторы получили, наряду с низкополимерными, высокополимерные глициновые эфиры с 15 глициновыми звеньями. В качестве подтверждения установленной длины цепи высокополимерных молекул авторами приводятся данные анализов на свободный аминный азот, аминный азот, освобожденный кислотным гидролизом, и связанный азот.

Представляло интерес изучить процесс поликонденсации глицинметилового эфира в условиях сверхвысоких давлений при различных температурах. Помимо того, представлялось важным достоверное установление структуры полимеров, так как приведенные Катчальским доказательства линейно-цепной структуры не являются убедительными потому, что все вышеперечисленные доводы будут удовлетворяться и в том случае, если в молекуле присутствуют циклические группировки, в частности, дикетопиперазиновые.

Между тем, согласно выдвинутой Зелинским в 1914 г. и сформулированной им совместно с Садиковым в 1923 г. [7] дикетопиперазиновой теории, молекула белка, представляющая полимер аминокислот, обязательно должна содержать, наряду с полипептидными цепочками, дикетопиперазиновые кольца. В работах Зелинского, Гаврилова и сотрудников показана легкость деструкции дикетопиперазинов, а также возможность образования дикетопиперазиновых колец в условиях гидролиза белка с целью установления его структуры.

Гавриловым и Копериной [8] был предложен метод электровосстановления, позволяющий, в отличие от ранее существующих методов определения дикетопиперазинов, точно устанавливать наличие и число дикетопиперазиновых колец в молекуле белка. Этот метод и был принят нами как основной в доказательство структуры полимеров глицинметилового эфира, образующихся в условиях нормального и сверхвысоких давлений.

В настоящей работе исследовалась реакция поликонденсации глицинметилового эфира под давлением в 4500 атм при различных температурах (комнатной, 50, 75 и 130°). Параллельно проводились сравнительные опы-

ты при атмосферном давлении. В результате реакции получалась сме продуктов поликонденсации, из которых нами выделялись лишь высок молекулярные, не растворимые в горячей воде, полимеры. Исследовани продуктов реакции показало стимулирующее действие высокого давлени на скорость реакции и глубину поликонденсации глицинметилового эф ра. Для разрешения вопроса о структуре полученных полимеров нам было предпринято электровосстановление продуктов по методике Гавр лова и Купериной.

Проведенные опыты показали, что выделенные нами полимеры не по вергаются реакции электровосстановления, как этого можно было бы ож дать в случае наличия дикетопиперазиновых колец в молекуле полимер Это дало нам право предположить возможность образования линейн цепных полимеров в условиях реакции поликонденсации под высоки давлением. Расчеты теоретического содержания аминного азота метоксильных групп хорошо совпадают с экспериментальными да ными в случае принятия линейно-цепной структуры продуктов полико денсации. Так как полученные полимеры не растворялись ни в одно из органических растворителей, применяемых нами, то мы могли опред лить молекулярный вес (а отсюда и число звеньев в полимере) тольк химическим методом — по содержанию конечной метоксильной групп Содержание метоксильных групп определялось нами методом Фибок данные анализа подтверждались гидролизом с последующим опреде лением аминного азота титрованием по Серенсену и Линдерштрем —Ляні и получением медных солей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление исходных веществ. Исходное вещество — гицинме тиловый эфир — было получено по способу, предложенному Френкеле и Катчальским, разложением хлоргидрата глицинметилового эфира, су спендированного в абсолютном серном эфире, током сухого аммиака пр 0°, и имело константы: т. кип. 46,5° (12 мм); 48,5° (16 мм); 54° (20 мм Литературные данные для глицинметилового эфира: т. кип. 45° (20 мм) [5 т. кип. 130° (760 мм) [6]; 54° (50 мм), средний выход 48,4% от теорети ческого [2]. Хлоргидрат глицинметилового эфира был получен в сво очередь следующим рядом реакций: аминоуксусная кислота $\xrightarrow{HCl}$ хлор гидрат аминоуксусной кислоты $\xrightarrow{HCl,\ HC_3OH}$ хлоргидрат глицинметило вого эфира, точка плавления 174,5—175°. Литературные данные дл хлоргидрата глицинметилового эфира: т. пл. 175° [2].

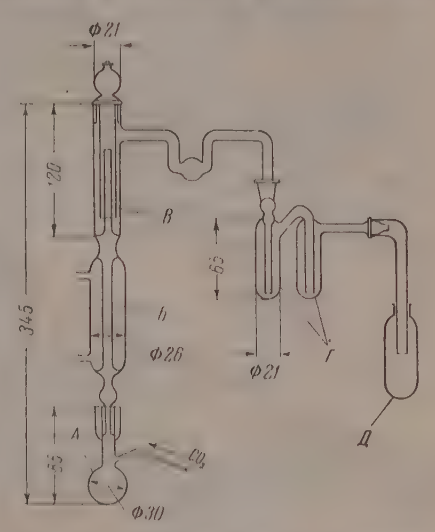
Найдено %: C 28,73; 28,94; H 6,62; 6,59; N 11,44; 11,32
$C_3H_8O_2NCl$. Вычислено %: C 28,69; H 6,42; N 11,16

Техника эксперимента. Опыты поликонденсации под давлением про водились в ампуле из стойкой пластмассы, представляющей собой трубк длиной 10 см, внутренним диаметром 6,5 мм и толщиной стенок 2,5 мм На концах трубка снабжена поршнями, при помощи которых передаетс давление на испытуемое вещество; трубка заключена в медную оправу Ампула помещалась в реактор высокого давления, наполненный свежо перегнанным безводным глицерином. Реактор погружался в масляну баню, снабженную электронагревателем, мешалкой, контактным и кон трольными термометрами. Давление создавалось гидрокомпрессором. От клонения в установленных для опытов температурах не превышали ±1°

Порядок всех опытов под давлением был одинаков и состоял в следую щем: первые 18 час. глицинметиловый эфир находился под давлением пр комнатной температуре. По истечении 18 час. начиналось нагревани в продолжение 6 час. (опыт под давлением протекал при повышенной тем

[темп]ературе) и через 18 час. после окончания нагревания давление снижалось. [Т]ак, глицинметиловый эфир находился под давлением в общей слож[н]ости 42 часа из них в течение 6 час. подвергался нагреванию.

Реакции поликонденсации при атмосферном давлении и соответствую[щ]их температурах проводились в стеклянных ампулах, закрытых трубами с натронной известью и погруженных в масляный термостат. Так [ж]е, как и в опытах под давлением [п]ервые 18 час. реакция протекала [п]ри комнатной температуре, в те[ч]ение 6 час. глицинметиловый [э]фир подвергался нагреванию и по [и]стечении 18 час. выдерживания [г]лицинметилового эфира в ампу[л]е при комнатной температуре [о]пыт заканчивался. Таким обра[з]ом, порядок и продолжительность [о]пытов под давлением и при ат[м]осферном давлении сохранялись [о]динаковыми.



Прибор для количественного определения прочного содержания метаксильных групп: А — реакционный сосуд; Б — холодильник; В — колонка с суспензией красного фарфора в воде; Г — адсорбционный сосуд, содержащий смесь ацетата натрия, уксусной кислоты и брома; Д — адсорбционный сосуд, содержащий смесь ацетата натрия и муравьиной кислоты

Обработка продуктов реакции.

Полученный в результате полимеризации продукт переносился во взвешенную пробирку для центрифугирования и промывался в центрифуге горячей водой до тех пор пока промывные воды не показывали отрицательной реакции с пикриновой кислотой (отсутствие дикетопиперазина) и отрицательной биуретовой реакции (отсутствие растворимых в воде низших полимеров). Не растворимый в горячей воде продукт полимеризации высушивался в вакуумэксикаторе. При достижении постоянного веса проводилось электровосстановление продукта, определение содержания метоксильных групп и гидролиз продукта 25%-ной соляной кислотой с последующим количественным определением медной соли аминоуксусной кислоты.

Определение циклических группировок в полимерах методом электровосстановления. Электровосстановление продукта проводилось по методике Гаврилова и Коперной [8]. В гидролизатах до и после восстановления определялся общий азот, по Кьельдалю, и аминный азот, по Серенсену, в модификации Гаврилова. Результаты электровосстановления продукта, полученного поликонденсацией глицинметилового эфира под давлением 4500 атм и 75°, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Анализ форм азота в гидролизатах до и после восстановления

Условия опыта	Общий азот раствора в г	Аминный азот	
		в г	в % от общего азота
До восстановления после гидролиза	0,0474	0,0485	102,32
После восстановления после гидролиза	0,0376	0,0380	101,06

Как видно из табл. 1, уменьшения титруемого по Серенсену азота в гидролизате продукта после электровосстановления не наблюдается, что может являться доказательством отсутствия дикетопиперазиновых циклов.

Определение содержания метоксильных групп проводилось нами по методу Фибока [9].

В процессе работы нами были внесены небольшие изменения в конструкцию прибора (см. фигуру); кроме того, вместо рекомендованной иодистоводородной кислоты удельного веса 1,7 применялась кислота с удельным весом 1,96. Результаты анализов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Количественное определение содержания метоксильных групп методом Фибока

Условия получения продукта: давление в атм.	температура в °C	Количество CH_3O в %
1	75°	2,16
4500	50	0,71
4500	75	0,80
4500	130	0,95

Гидролиз продукта для определения аминного азота проводился кипячением с 25%-ной соляной кислотой в течение 6 час. После нейтрализации гидролизата раствором едкого натра определялся аминный азот титрованием по Серенсону и Линдерштрем-Лянгу [10]. Последняя методика предварительно была проверена на аминоуксусной кислоте. Таким образом был проанализирован продукт, полученный при температуре 75° и давлении 4500 атм (табл. 3).

Количественное определение медной соли проводилось, по Гейтцу [11], для чего продукт гидролизовался кипячением с 10%-ной серной кислотой (табл. 4).

Таблица 3

Количественное определение аминного азота титрованием по Линдерштрем-Лянгу и Серенсену — Гаврилову и общего азота по Кьельдалю

Вещество	Количество аминного азота теор. рассч. по метоксильным группам в %	Количество аминного азота, полученного на опыте, в %: по Линдерштрем—Лянгу	по Серенсену—Гаврилову	Общий азот по Кьельдалю в %
Аминоуксусная кислота	18,66	18,72	—	—
» »	18,66	18,75	—	—
» »	18,66	18,50	—	—
Продукт, полученный при 75° и давлении 4500 атм.	24,35	23,90	24,29	23,91

Как видно из таблиц, результаты определений аминного азота и медной соли показали хорошее совпадение с данными определения метоксильной группы.

Обсуждение результатов. В табл. 5 приведены данные, показывающи[е] зависимость скорости реакции поликонденсации глицинметилового эфира и средней величины молекулярного веса от давления и температуры.

Как видно из табл. 5, при температуре 50° под атмосферным давление[м] получаются следы высокомолекулярных полипептидов, анализ которы[х] из-за малого количества произвести не удалось. В случае же применени[я] давления в 4500 атм при той же температуре получается смесь высокомо

Таблица 4

Количественное определение медной соли

Условия получения продукта		Количество медной соли		Количество окиси меди	
давление в атм	температура в °С	теорет. рассчит. по метоксильным группам в г	получен. на опыте в г	рассчит. в г	найден. в г
4500	75	0,1377	0,1338	0,0065	0,0064
4500	75	0,1373	0,1363	0,0049	0,0050

Таблица 5

Влияние давления и температуры на скорость реакции поликонденсации глицинметилового эфира и среднюю величину молекулярного веса

Давление в атм	Температура в °С	Количество метоксила в %	Среднее число групп	Средний молекулярный вес	Выход в %
1	Комнатная	Продукта не получено			
1	50	Следы продукта			
1	75	2,16	25	1458	4,08
4500	Комнатная	Продукта не получено			
4500	50	0,71	76	4368	10,61
4500	75	0,80	67	3855	13,04
4500	130	0,95	57	3284	18,91

лекулярных полипептидов с выходом в 10% от взятого мономера и содержанием метоксильных групп, равным 0,7%, что соответствует в среднем 76 звеньям в молекуле, если принять линейное строение образующихся полипептидов. Опыты, проведенные при 75°, показали, что под атмосферным давлением получается смесь нерастворимых в воде полипептидов с выходом в 4,08% и содержанием метоксильных групп, равным 2,16% и, следовательно, состоящих в среднем из 25 звеньев. Под давлением в 4500 атм и той же температуре выход высокомолекулярных полипептидов составляет 13%, содержание метоксильных групп — 0,80% и среднее количество звеньев в молекуле равно 67.

Проведенные опыты показывают также влияние температуры на процесс поликонденсации эфира аминоуксусной кислоты под давлением. Как видно из табл. 5, при комнатной температуре высокомолекулярных продуктов реакции не образуется. При температуре 50 и 75° наблюдается заметное влияние давления на скорость реакции и глубину поликонденсации. Далее, с повышением температуры до 130° увеличивается лишь выход высокомолекулярных полипептидов.

Таким образом, наблюдается влияние давления на скорость реакции поликонденсации и среднюю величину молекулярного веса при температурах 50, 75 и 130°. Так, при 75° выход получающихся в результате реакции поликонденсации высокомолекулярных полипептидов и средняя ве-

личина их молекулярного веса увеличиваются приблизительно в 3 ра
в случае применения давления (4500 атм) по сравнению с теми же ве
чинами, полученными при реакции под атмосферным давлением.

ВЫВОДЫ

1. Проведено исследование реакции поликонденсации метилово
эфира аминоуксусной кислоты под давлением 4500 атм и различных те
пературах (комнатной, 50, 75 и 130°).

2. Установлено стимулирующее действие высокого давления на ск
рость реакции и глубину поликонденсации метилового эфира аминоукс
ной кислоты.

3. Показано влияние температуры на процесс поликонденсации гл
цинметилового эфира под давлением.

4. Сделана попытка определения структуры продуктов поликонде
сации под давлением метилового эфира аминоуксусной кислоты.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
15.I.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Полякова и Л. Ф. Верещагин, ДАН 64, № 5, 687 (1949).
2. Th. Curtius, F. Goebel, J. prakt. Chem. [2] 37, 159 (1888).
3. Th. Curtius, Ber. 37, 1284 (1904).
4. M. Frankel, E. Katchalski, Nature 144, 330 (1939).
5. M. Frankel, E. Katchalski, J. Am. Chem. Soc. 64, 2264—2271 (194
6. H. Fraenkel-Conrat и др., J. Am. Chem. Soc. 67, 314—319 (1945).
7. Н. Д. Зелинский и В. С. Садиков, Biochem.-Z. 136, 241 (192
137, 397 (1923); 137, 401 (1923); 138, 156 (1923).
8. Н. И. Гаврилов и А. В. Коперина, ЖОХ 17, 355 (1947).
9. F. Vieböck, A. Schwappach, Ber. 63, 2818 (1930).
10. K. Linderström-Lang, Z. physiol. Chem. 173, 32 (1928).
11. W. Heintz, Ann. 198, 49 (1879); А. А. Гринберг, З. Е. Гольбрай
ЖОХ 11, 1039 (1941).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 1

Я. Т. ЭЙДУС, К. В. ПУЗИЦКИЙ и А. П. МЕЩЕРЯКОВ

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОКОНДЕНСАЦИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА С ОЛЕФИНАМИ

СООБЩЕНИЕ 11. ОТНОШЕНИЕ ТРИМЕТИЛЭТИЛЕНА И ТЕТРАМЕТИЛЭТИЛЕНА К ГИДРОКОНДЕНСАЦИОННОМУ КАТАЛИЗУ

Реакция каталитической гидроконденсации окиси углерода с олефи-ами до сих пор была осуществлена с этиленом и его ближайшими гомо-огами — α-олефинами [1]. Опыты, имевшие целью распространить эту еакцию на изобутилен [2], показали, что этот несимметричный диметил-тилен легко вступает в реакцию гидроконденсации с окисью углерода, ричем активной частью молекулы является незамещенная метиленовая руппа. Это видно из того, что продукты реакции в основном состоят из глеводородов с боковой метильной группой у второго атома углерода.

Настоящая работа проведена с целью изучения отношения к реакции идроконденсации с окисью углерода три- и тетразамещенных этиленов, . е. триметилэтилена и тетраметилэтилена. Интересно отметить, что, по итературным данным [3], эти два углеводорода не вступают непосред-твенно в каталитическую реакцию оксосинтеза, т. е. в реакцию синтеза пиртов из олефинов, окиси углерода и водорода под давлением. В усло-иях этого процесса три- и тетраметилэтилены предварительно претерпе-ают изомеризацию в α-олефины, которые далее вступают в реакцию ксосинтеза с образованием соответствующих спиртов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез триметилэтилена и тетраметилэтилена

Для синтеза триметилэтилена нами применялся изоамиловый спирт рожения, который дегидратировался над Al_2O_3 при 450—500° в смесь зопропилэтилена, метилэтилэтилена и триметилэтилена. Эта смесь миленов обрабатывалась, по Вышнеградскому [4, 5], разбавленной сер-ой кислотой при охлаждении льдом; изопропилэтилен, оставшийся верхнем слое, отделялся, а из разбавленного водой нижнего слоя после мыления двукратной перегонкой отбиралась фракция с т. кип. 37—8°, которая снова отгонялась над металлическим натрием, причем отби-алась фракция с т. кип. 37—38° при 753 мм. Получено всего 85 мл риметилэтилена, что составляет ~ 45% на исходную смесь амиленов, со ледующими константами: т. кип. 37—38° (753 мм); d_4^{20} 0,6590; n_D^{20} 1,3860; айдено *MR* 24,98; вычислено *MR* 24,82. Литературные данные [6,7]: . кип. 38,5; 38,6° (760 мм); d_4^{20} 0,6620; 0,6596; n_D^{20} 1,3869; 1,3876.

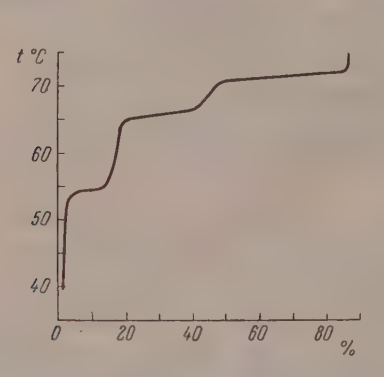
Тетраметилэтилен получался нами по схеме:

$$(CH_3)_3\,CCOCH_3 \xrightarrow{H_2} (CH_3)_3\,CCH\,(OH)\,CH_3 \xrightarrow{Al_2(SO_4)_3} (CH_3)_2\,C = C\,(CH_3)_2 + H_2O.$$

Третично-бутилметилкарбинол (пинаколиновый спирт) получался гидри-ованием пинаколина (т. кип. 106°) в присутствии 30%-ного никелевого

катализатора Бага [8] при начальном давлении водорода в 80—100 атм и при температуре 160—180°. Полученный в количестве 220 мл третично-бутилметилкарбинол фракционировался, и фракция с т. кип. 118—120° (757 мм), составлявшая 90%, далее подвергалась дегидратации над безводным сульфатом алюминия, полученным указанным выше способом.

Согласно литературным данным [9], пинаколиновый спирт, а также нормальный продукт его дегидратации — третично-бутилэтилен — превращаются над безводным сульфатом алюминия в паровой фазе при 275°



Фиг. 1. Кривая разгонки продукта дегидратации пинаколинового спирта над сульфатом алюминия

Фиг. 2. Кривая разгонки продукта дегидратации фракции I — V (табл. 1) над сульфатом алюминия

в смесь продуктов, содержащую 62—63% тетраметилэтилена, 33—34% несимметричного метилизопропилэтилена и 3,5—4,3% третично-бутилэтилена.

Из 200 мл пинаколинового спирта, дегидратированного в течение 27 час при 275° над безводным сульфатом алюминия, было получено 170 мл катализата и 20 мл воды. Катализат после отделения от воды, промывки и сушки подвергался фракционированной разгонке на колонке с насадкой из металлических одновитковых спиралей эффективностью в 40 теоретических тарелок. Разогнано (при $p = 744$ мм) 135 мл катализата. Кривая разгонки приведена на фиг. 1.

Отобранные фракции и их физические константы приведены в табл. 1

Таблица 1

№ фракции	Пределы кипения в °C	Количество в объемн. % от исходного катализата	d_4^{20}	n_D^{20}
I	40—54,5	5,2	0,6712	1,3881
II	54,5—57	9,6	0,6922	1,3920
III	57—66	5,9	0,6904	1,4038
IV	66—67	21,6	0,6933	1,4027
V	67—71	5,9	0,6987	1,4070
VI	71—73	37,7	0,7075	1,4128
Остаток	—	7,4	—	—
Потери	—	6,7	—	—

Фракция VI в количестве 53 мл с интервалом кипения 71—73° и константами d_D^{20} 0,7075 и n_4^{20} 1,4128 представляла тетраметилэтилен; найдено *MR* 29,62; вычислено *MR* 29,44. Литературные данные для тетраметилэтилена [6]: т. кип. 73,2° (760 мм); d_4^{20} 0,7088; n_D^{20} 1,4121.

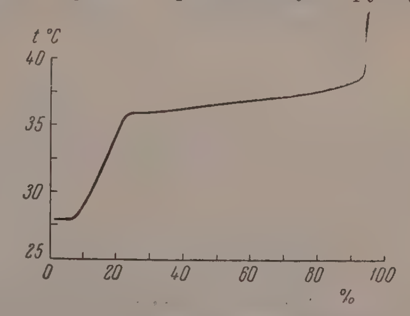
Фракции I—V были соединены вместе и в количестве 54 мл снова пропущены при 275° в течение 5 час. над свежей порцией (75 мл) безводного сульфата алюминия. Получено 51 мл катализата, который был промыт, высушен и разогнан (740 мм), как и предыдущий. Для разгонки взято 43 мл. Кривая разгонки дана на фиг. 2.

Отобраны две фракции: фракция I с интервалом кипения 41—70°, 17 мл и фракция II — 70—71,6°, 22 мл; d_4^{20} 0,7086; n_D^{20} 1,4120. Фракция II, представлявшая тетраметилэтилен (найдено *MR* 24,53; вычислено 24,44), была соединена с фракцией первого катализата. Таким образом, получено 75 мл тетраметилэтилена, которые и были применены в опытах гидроконденсации с окисью углерода. Отметим, что на кривых разгонок фиг. 1 и 2 нижние площадки (т. кип. 55—56°) соответствуют несимметричному метилизопропилэтилену (литературные данные [6]: т. кип. 55,6°).

2. Опыты по гидроконденсации окиси углерода с триметилэтиленом и тетраметилэтиленом

Аппаратура и порядок проведения опытов оставались такими же, как в предыдущей работе с изобутиленом [2]. Опыты проводились при 190° и атмосферном давлении в проточной системе. Активность контактов предварительно проверялась по реакции гидроконденсации окиси углерода с этиленом и была высокой (выход конденсата 500 мл/м³ при объемной скорости 100 л/л час).

Опыты с триметилэтиленом. Триметилэтилен в количестве 85 мл (0,8 г-мол) поступал из каталитической бюретки в реакционную трубку с контактом 52 (длина слоя 40 см) в течение 9 час. с объемной скоростью 0,31 л/л час. Одновременно в контактную трубку пропускалась смесь водорода и окиси углерода с объемной скоростью 70 л/л час. Всего было пропущено 2,6 л CO и 24,5 л H_2. Газопаровая фаза имела по объему следующий состав: триметилэтилен 39,7%; H_2 54,4%; CO 5,9%. Обратно было получено 75,0 мл жидкого катализата, который после сушки над безводным сульфатом меди был разогнан (750 мм) на вышеуказанной колонке. Взято для разгонки 51 мл. Кривая разгонки приведена на фиг. 3.



Фиг. 3. Кривая разгонки продукта гидроконденсации окиси углерода с триметилэтиленом

Из кривой фиг. 3 видно, что 93% по объему катализа перегонялось в интервале 28—37,5°. Остаток перегонялся из колбы Фаворского в пределах 55—240°. Отобранные фракции и их свойства приведены в табл. 2.

Таблица 2

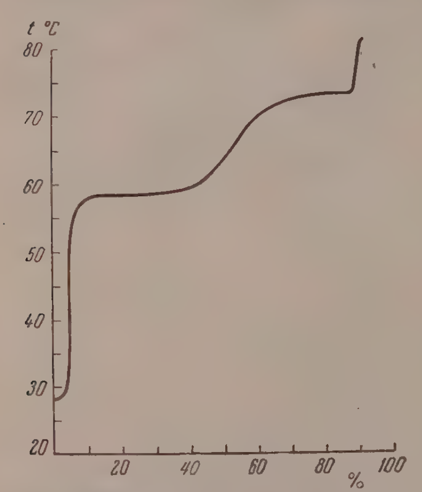
№ фракции	Пределы кипения в °C	Количество в объемн. % от исходного катализата	d_4^{20}	n_D^{20}
I	28—29	11,8	0,6260	1,3635
II	29—36	21,5	0,6342	1,3780
III	36—37	23,5	0,6535	1,3832
IV	37,0—37,5	36,3	0,6585	1,3860
V	55—240	5,9	0,6729	1,3930

Из фиг. 3 и табл. 2 видно, что на 94% полученный катализат состоит из углеводородов C_5.

Можно было бы ожидать, что при гидрировании триметилэтилена образуется изопентан (литературные данные [6]; т. кип. 27,9°; d_4^{20} 0,61972; n_D^{20} 1,3539). Из свойств полученных фракций конденсата видно, что фракции I и II, составляющие ~ 33 объемн. %, представляют собой изопентан с примесью непрореагировавшего триметилэтилена, а фракции III—IV, составляющие 60%, в основном представляют собой триметилэтилен. Фракция V может быть рассмотрена как продукт гидроконденсации с окисью углерода и гидрополимеризации, но она составляет только 5,9% объема всего катализата. Эта фракция в основном получена превращением исходного триметилэтилена, так как синтезом из CO и H_2 могло образоваться не более 0,5 мл конденсата.

Таким образом, можно считать установленным, что триметилэтилен только на 5—6% вступил в реакцию гидроконденсации с окисью углерода и на 30—35% гидрировался в этих условиях в изопентан.

Опыты с тетраметилэтиленом. Тетраметилэтилен поступал в реакционную трубку из каталитической бюретки в течение 8 час. с объемной скоростью 0,37 л/л час. Было пропущено 63,5 мл (0,53 г-мол.) тетраметилэтилена. Одновременно с углеводородом в контактную трубку пропускалась смесь H_2 и CO с объемной скоростью 116 л/л час. Было пропущено 20,9 л H_2 и 2,4 л CO. Газопаровая фаза имела следующий объемный состав: тетраметилэтилена 34,0%, H_2 59,2%, окиси углерода 6,8%. Было получено 63,7 мл жидкого конденсата. В отходящем газе содержалось 0,1 л CO, 0,2 л CO_2, 5,0 л H_2 и 3,2 л предельных углеводородов. Контракция газа составляла 65%. Жидкий катализат после сушки над безводной сернокислой медью в количестве 52 мл разогнан (745 мм) на той же колонке. Из кривой разгонки, приведенной на фиг. 4, видно, что 92 объемн% катализата перегонялось в интервале 28—81°. Остаток выше 81° составлял 7%. Он был перегнан из колбы Фаворского в пределах 84—137°, после чего остался новый остаток, составлявший 1%.



Фиг. 4. Кривая разгонки продукта гидроконденсации окиси углерода с тетраметилэтиленом

Таблица 3

№ фракции	Пределы кипения, в °C	Количество в объемн. % от исходного катализата	d_4^{20}	n_D^{20}
I	28—30	3,8	—	1,3513
II	48—58	7,7	0,6555	1,3745
III	58	17,3	0,6626	1,3766
IV	58,5—63	19,2	0,6652	1,3794
V	63—71	18,5	0,6754	1,3988
VI	71—73	24,0	0,7096	1,4111
VII	80—137	11,5	0,7047	1,3989
Остаток и потери	выше 137	3,0	—	—

Отобранные фракции и их свойства приведены в табл. 3. Фракции, количества которых составляли менее 0,3%, в табл. 3 не приведены.

Из фиг. 4 и табл. 3 видно, что в основном полученный катализат состоял из непрореагировавшего тетраметилэтилена и продукта его гидрирования: 2,3-диметилбутана (диизопропила). Фракции III и IV и основная часть фракции II представляют собой 2,3-диметилбутан. Литературные данные [6]: т. кип. 58°; d_4^{20} 0,6616; n_D^{20} 1,3750. Фракция VI и значительная часть фракции V состоят из непрореагировавшего тетраметилэтилена. Фракция I и часть фракции II содержат углеводороды C_5. Фракция VII может быть рассматриваема как результат гидроконденсации. Эта фракция, составлявшая по объему 11,5% всего конденсата, получалась из тетраметилэтилена, так как подсчет показывает, что синтезом из CO и H_2 могло образоваться не более 1 мл конденсата. Полученные данные показывают, что тетраметилэтилен вступает в гидроконденсацию с окисью углерода всего на 10% и претерпевает примерно на 50% гидрирование с образованием 2,3-диметилбутана.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано отношение триметилэтилена и тетраметилэтилена к реакции гидроконденсации с окисью углерода.
2. Найдено, что триметилэтилен вступает в реакцию гидроконденсации только на 5—6%, а на 30—35% гидрируется в изопентан.
3. Тетраметилэтилен в условиях реакции гидроконденсации гидрируется примерно на 50% в 2,3 диметилбутан. В реакцию гидроконденсации он вступает примерно на 10%.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
17.I.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, Н. И. Ершов и Н. Д. Зелинский, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, № 1, 110, № 3, 326; 1950, № 1, 99, № 4, 377; № 6, 647; 1951, № 6,722; ДАН 54, 35 (1946); 60, 235, 599 (1948).
2. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий и М. И. Батуев, Изв. АН СССР, ОХН 1952, № 5, 978.
3. A. Willemart, Bull. Soc. Chim., 152 (1947), Я. Т. Эйдус, Усп. хим. 18, 52 (1950).
4. А. Вышнеградский, ЖРФХО 9, 150 (1877).
5. А. Вышнеградский, ЖРФХО 9, 192 (1877).
6. M. P. Doss. Physical Constants of the Principal Hydrocarbons, Ed. 4, 1943.
7. G. Egloff, Physical Constants of the Hydrocarbons, v. I, N. Y., 1939.
8. А. А. Баг, Маслобойно-жировое дело, № 2, 1934; № 4, 1933.
9. P. L. Cramer, A. L. Glasbrook, J. Am. Chem. Soc. 61, 230 (1939).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 1

Л. Ф. ВЕРЕЩАГИН, Л. Х. ФРЕЙДЛИН, И. У. НУМАНОВ, С. Г. КУЛИКОВ

ВЛИЯНИЕ ПРЕССОВАНИЯ НА СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИЙ ДЕГИДРИРОВАНИЯ И ДЕГИДРАТАЦИИ

В литературе имеются данные о поведении лишь небольшого числа катализаторов, подвергнутых прессованию при высоких давлениях [1]. К тому же это были катализаторы смешанного типа. В данной работе как и в предыдущих [2,3], изучалось влияние прессования на простые — однокомпонентные катализаторы — окиси цинка, титана и тория, а также на трехзамещенный фосфат кальция в характерных для них реакциях дегидрирования и дегидратации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Условия опыта. Катализатор насыпался в ампулу из чистого алюминия длиной 50 мм и диаметром 10 мм. Ампула закрывалась крышечкой, вставлялась в канал мультипликатора и подвергалась давлению в 20 000 атм. Подробно методика прессования была описана в предыдущем сообщении [2].

Спрессованная ампула разрезалась по длине и из нее извлекался катализатор. Реакция проводилась проточным методом. Объем катализатора 10 мл. Условия опытов и полученные результаты приведены в таблицах.

Дегидрирование изобутилового спирта на окиси цинка

Литературные данные об избирательности каталитического действия окиси цинка противоречивы. Обычно окись цинка относят к дегидрирующим катализаторам, между тем как Адкинсу [4] удавалось приготовить образцы окиси цинка, обладавшие дегидратирующими свойствами. Он объяснил столь резкое изменение избирательности действия этого окисного катализатора особенностями условий его приготовления и обработки. Агрономов [5] в своей работе пришел к заключению, что различная активность образцов окиси цинка в реакции дегидрирования изобутилового спирта обусловлена не различиями в величине параметров кристаллической решетки, а величиной их удельной поверхности.

В работе Куцевой [6] окись цинка, не содержавшая промотирующих примесей, избирательно катализировала только реакцию дегидрирования изобутилового спирта. Варьирование различных методов приготовления окиси цинка, как и обработка ее ультрафиолетовым светом и рентгеновскими лучами, не повлияли на избирательность ее действия; только внесение примесей изменяло ее специфичность. В соответствии с этими результатами следовало ожидать, что после прессования избирательность действия окиси цинка также не изменится.

Таблица 1

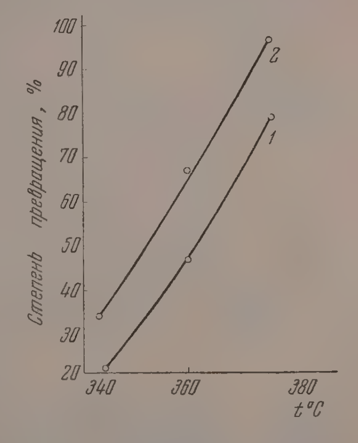
Дегидрирование изобутилового спирта на не прессованной и прессованной окиси цинка

Катализатор	Температура опыта в °C	Объем газа, выделившегося из 1 мл спирта в мл	Состав газа * в %			Степень превращения спирта в %
			CO_2	CO	H_2	
Не прессованный, 10 мл, 5,6 г	340	50,4	1,2	0,2	98,6	20,6
	360	114,1	1,2	0,3	98,5	47,2
	380	196,3	1,2	0,4	98,4	79,5
Прессованный, 10 мл, 18,5 г	340	83,6	1,2	0,2	98,6	33,8
	360	166,1	1,2	0,2	98,6	67,7
	380	240,2	1,4	0,9	97,7	97,1

* Предельные и непредельные углеводороды в газе не обнаружены.

Окись цинка была приготовлена осаждением молярного раствора азотнокислого цинка нормальным раствором соды. Осадок промывался, формовался и прокаливался в течение 10—12 час. при 350°. Удельная поверхность приготовленной подобным образом окиси цинка должна составлять приблизительно 50 м²/г. Объемная скорость во всех опытах была 0,28 л/лчас.

Из табл. 1 видно, что как прессованная, так и не прессованная окиси цинка избирательно катализирует разложение изобутилового спирта в направлении дегидрирования. При 340° степень превращения изобутилового спирта на прессованном катализаторе приблизительно на 70%, при 360° на 45% и при 380° на 24% выше, чем на не прессованном.



Фиг. 1. Дегидрирование изобутилового спирта на ZnO: *1* — не пресованной; *2* — прессованной

Оба образца окиси цинка были подвергнуты рентгенографическому исследованию.

Образцы были сняты с излучением серии K хрома $\gamma = 2{,}285$ Å. Были получены следующие данные:

Для образца до прессования	$a = 3{,}15$Å и $c = 5{,}08$Å
Для образца после прессования	$a = 3{,}19$Å и $c = 5{,}11$Å
Табличные данные	$a = 3{,}24$Å и $c = 5{,}18$Å

Таким образом, после прессования параметры решетки окиси цинка изменились очень слабо.

Кинетика разложения этилового спирта на двуокиси титана

Как было показано в работе Рубинштейна и Куликова [7], двуокись титана в форме анатаза катализирует преимущественно дегидратацию,

а в форме рутила — дегидрирование, причем каждая чистая полиморфная форма, в отдельности взятая, менее активна, чем их смесь. В температурных условиях разложения спирта обычно присутствуют обе модификации титана.

Учитывая способность двуокиси титана к полиморфизму, интересно было выяснить возможность такого перехода при ее прессовании, что привело бы также к изменению ее каталитической активности и специфичности в реакции разложения этилового спирта. Двуокись титана приготовлялась из четыреххлористого титана осаждением разбавленным раствором аммиака.

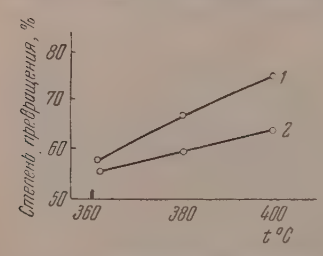
Полученные результаты приведены в табл. 2 и на фиг. 2—5.

Таблица 2

Разложение этилового спирта над прессованной и не прессованной двуокисью титана

Катализатор	Температура опыта в °C	Объем газа, выделившегося из 1 мл спирта, в мл			Степень превращения в %			Q дегидрирования в кал/мол.
		H_2	C_2H_4	C_2H_6	дегидрирование	дегидратация	суммарное	
Не прессованный, объем 10 мл, вес 8,8 г	360	14,3	82,5	60,6	19,5	37,0	56,5	7200
	380	18,6	105,7	68,8	22,7	45,5	68,2	
	400	28,0	110,2	76,8	27,3	48,7	76,0	
Прессованный, объем 10 мл, вес 17,5 г	360	13,0	115,1	46,0	15,0	42,3	57,3	7200
	380	17,4	118,3	48,2	16,8	43,0	59,8	
	400	21,8	106,9	58,6	21,0	43,0	64,0	

Из табл. 2 видно, что, кроме продуктов двух основных реакций — этилена и водорода, здесь также образуется этан. Поэтому при вычислении степени превращения спирта в каждом из двух направлений реакции объем образовавшегося этана пересчитывался на этилен и водород и полученные величины прибавлялись к аналитически найденным объемам этилена и водорода.

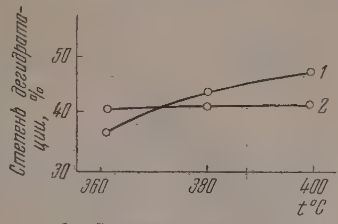


Фиг. 2. Разложение этилового спирта на TiO_2: *1* — не прессованной; *2* — прессованной

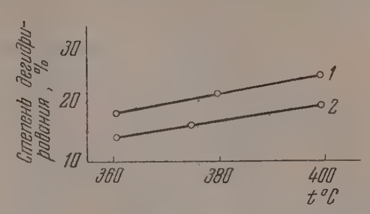
Из табл. 2 и фиг. 2 видно, что суммарное превращение этилового спирта с прессованным катализатором при 360° такое же, как и с не прессованным. С повышением температуры степень превращения в присутствии не прессованного катализатора повышается с 56,5% при 360° до 76% при 400°. В присутствии прессованного катализатора в этих же условиях степень превращения повышается слабее: с 57,3% при 360° до 64% при 400°.

Рассмотрим, как изменяется скорость каждой из трех протекающих здесь реакций. На не прессованном катализаторе скорость реакции дегидратации спирта при повышении температуры резко возрастает, а на прессованном — остается постоянной. При этом скорость реакции на прессованном образце при 360° заметно выше, при 380° несколько ниже, а при 400° резко отстает от скорости реакции с не прессованным катализатором (фиг. 3). Наоборот, реакции дегидрирования и

гидрирования (фиг. 4) с значительно большей скоростью протекают с не прессованным образцом, чем с прессованным.

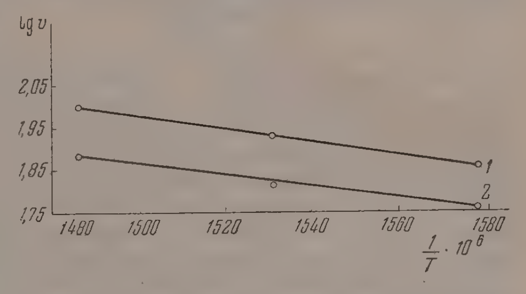


Фиг. 3. Дегидратация этилового спирта на TiO_2: *1* — не прессованной; *2* — прессованной



Фиг. 4. Дегидрирование этилового спирта на TiO_2: *1* — не прессованной; *2* — прессованной

Полученные данные показывают, что прессование катализатора в меньшей степени сказывается на его активности в реакции дегидратации спирта, чем в реакции дегидрирования спирта или гидрирования этилена. Энергия активации реакции дегидрирования с обоими образцами двуокиси титана одинакова и равна 7200 кал/мол. (фиг. 5). Следует думать, что замедление скорости дегидрирования на прессованном образце (сравнительно со скоростью дегидратации на нем) связано не с изменением природы активных центров, а с возросшей трудностью десорбции продуктов этой реакции (главным образом альдегида) с поверхности катализатора после его прессования, когда объем его транспортных пор, вероятно, уменьшился.



Фиг. 5. Кинетические кривые реакции дегидрирования этилового спирта на TiO_2: *1* — непрессованной; *2* — прессованной

Кинетика разложения этилового спирта на двуокиси тория

Как известно, двуокись тория способна катализировать разложение спиртов одновременно в двух направлениях: дегидрирования и дегидратации. При этом большое значение имеет способ ее приготовления. В опытах Толстопятовой [8] двуокись тория, приготовленная осаждением азотнокислого тория аммиаком, катализировала разложение этилового спирта при 300°, главным образом в направлении дегидрирования (на 85—90%). С повышением температуры до 420° степень дегидрирования снизилась до 40—45%, а степень дегидратации возросла с 10—12 до 40%.

В нашей работе изучалась сравнительная активность двуокиси тория — не прессованной и прессованной, приготовленной осаждением азотнокислого тория аммиаком. Катализатор, промытый и высушенный при 110—120°, затем в течение 9—10 час. обезвоживался при 340—350°. Объемная скорость пропускания спирта была 0,75 л/л час. Полученные данные приведены в табл. 3 и на фиг. 6—9.

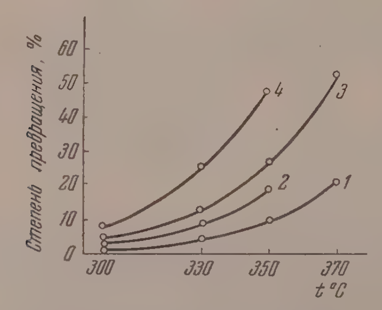
Как видно из табл. 3, прессованная двуокись тория, как и не прессованная, катализирует оба направления разложения спирта, а также побочные процессы образования окиси и двуокиси углерода. Общее ко-

Таблица 3

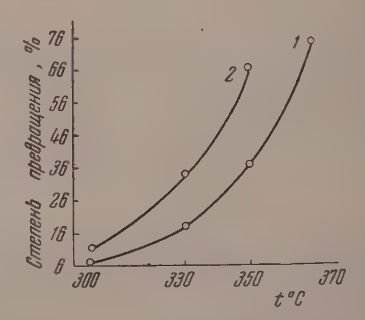
Разложение этилового спирта в присутствии не прессованной и прессованной двуокиси тория

Катализатор	Температура опыта в °C	Объем газа, выделившегося из 1 мл спирта в мл	Состав газа в %				Степень превращения спирта		Отношение степени дегидрирования к степени дегидратации	Общее превращение спирта в %	Q кал/мол.	
			CO	CO_2	C_2H_4	H_2	дегидратация в %	дегидрогенизация в %			дегидрирования	дегидратации
Не прессованный, объем 10 мл, вес 8,6 г	300	31,3	7,2	16,9	17,6	58,3	1,4	4,7	3,3	6,1	—	—
	330	88,0	10,0	10,0	20,0	60,0	4,5	13,3	3,0	17,8	—	—
	350	177,6	10,0	9,8	21,2	59,0	9,7	27,0	2,8	36,7	27 500	27 500
	370	360,0	10,0	9,0	23,0	58,0	21,3	53,5	2,5	74,8	—	—
Прессованный, объем 10 мл, вес 13,0 г	300	49,1	9,0	6,3	17,2	67,5	2,7	8,5	3,1	10,7	—	—
	330	160,0	10,0	6,0	21,5	62,5	8,8	25,6	2,9	34,4	30 500	30 500
	350	312,0	10,0	6,4	23,4	60,2	18,7	48,2	2,6	66,9	—	—

личество окиси и двуокиси углерода в газообразных продуктах реакции колеблется от 19 до 22% с не прессованным катализатором и от 15 до 17% — с прессованным. Так как этот побочный процесс образования окиси и двуокиси углерода протекает на обоих образцах почти с одинаковой скоростью при различных температурах, то это позволяет рассматривать кинетику двух основных процессов разложения спирта независимо от скорости побочной реакции. Активность прессованной двуокиси тория, отнесенная к единице объема, в обеих реакциях — дегидрирования и дегидратации этилового спирта — больше не прессованной (фиг. 6). Общая скорость разложения спирта с прессованным катализатором также больше, чем с не прессованным (фиг. 7).



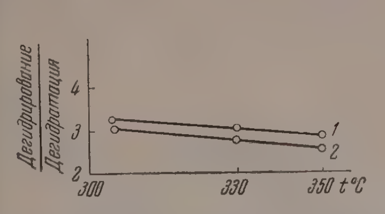
иг. 6. Разложение этилового спирта на ThO_2: *1* — дегидратация на не прессованной; *2* — дегидратация на прессованной; *3* — дегидрирование на не прессованной; 6 — дегидрирование на прессованной



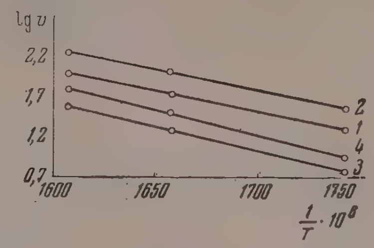
Фиг. 7. Разложение этилового спирта на ThO_2: *1* — не прессованной; *2* — прессованной

Отношение степени дегидрирования спирта к степени его дегидратации во всем интервале температур 300—350° на обоих образцах двуокиси тория остается почти постоянным (фиг. 8). Это показывает, что при прессовании избирательность действия катализатора не изменилась. На фиг. 9 показана выполнимость уравнения Аррениуса для обеих реакций в интервале температур 300—350°. Энергии активации обеих реакций

как на прессованном, так и на не прессованном катализаторах остаются одинаковыми: Q_{H_2}=27 500 кал/мол. и Q_{-H_2O}=30 000 кал/мол.



Фиг. 8. Отношение степени дегидрирования к степени дегидратации этилового спирта на ThO_2: *1* — не прессованной; *2* — прессованной



Фиг. 9. Кинетические кривые реакции разложения этилового спирта на ThO_2: *1* — дегидрирование на не прессованной; *2* — дегидрирование на прессованной; *3* — дигидратация на не прессованной; *4* — дегидратация на прессованной

Кинетика дегидратации муравьиной кислоты на трехзамещенном фосфате кальция

Как было показано в работе Фрейдлина и Левита, фосфат кальция является весьма активным, обладающим исключительно высокой избирательностью действия катализатором в реакции дегидратации муравьиной кислоты [9]. Уже при 276° муравьиная кислота (концентрация 82%) претерпевает полное превращение. Содержание окиси углерода в газе составляет 100%. Кажущаяся энергия активации реакции — 15 200 кал/мол.

В данной работе также применялся катализатор, полученный из хлористого кальция и фосфата аммония, и 82%-ная муравьиная кислота. Скорость пропускания кислоты во всех опытах составляла 1,5 л/л час.

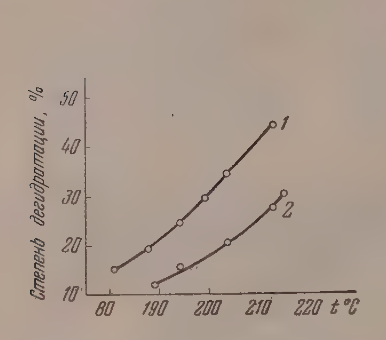
Как видно из табл. 4, и после прессования катализатор полностью сохранил свою высокую специфичность. Содержание окиси углерода в газе составляет 100%, побочные процессы отсутствуют.

Таблица 4

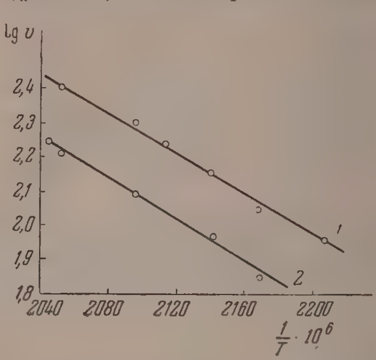
Кинетика дегидратации муравьиной кислоты на не прессованном и прессованном трехзамещенном фосфате кальция

Катализатор	Температура опыта в °C	Объем газа, выделившегося из 1 мл кислоты, в мл	Степень дегидратации кислоты в %	Q в кал/мол.
Не прессованный, объем 10 мл, вес 5,8 г	180	90,8	15,3	
	188	113,2	19,6	
	194	146,0	24,9	
	200	174,6	30,2	14 300
	204	200,0	34,6	
	214	260,0	45,0	
Прессованный, объем 10 мл, вес 12,8 г	204	122,3	21,1	
	194	91,1	15,7	
	216	179,0	30,8	14 300
	188	69,4	12,2	
	214	162,8	28,1	

Полученные данные показывают, что после прессования активность катализатора, отнесенная к единице объема, снизилась приблизительно в 1,5—2,0 раза, а отнесенная к единице веса — в 3—4 раза (фиг. 10). Кажущаяся энергия активации реакции такая же, как и на не прессованном катализаторе и составляет 14300 кал/мол. (фиг. 11). Оба образца катализатора были подвергнуты рентгенографическому исследованию: они снимались с излучением серии K хрома $\lambda = 2{,}285$ Å. Никаких изменений в их кристаллической структуре не обнаружено.



Фиг. 10. Разложение HCOOH на $Ca_3(PO_4)_2$: *1* — не прессованном; *2* — прессованном



Фиг. 11. Кинетические кривые реакции дегидратации HCOOH на $Ca_3(PO_4)_2$: *1* — не прессованном; *2* — прессованном

ВЫВОДЫ

1. Исследовалось влияние прессования при 20 000 атм на свойства окисей цинка, титана и тория, а также трехзамещенного фосфата кальция в характерных для них реакциях дегидрирования и дегидратации.

2. Установлено, что при прессовании следующим образом уменьшился насыпной удельный объем катализаторов:

Окиси цинка в 3,3 раза
Окиси титана в 2,0 раза
Окиси тория в 1,5 раза
Фосфата кальция в 2,2 раза

3. Избирательность действия окиси цинка в реакции дегидрирования изобутилового спирта и фосфата кальция — в реакции дегидратации муравьиной кислоты после прессования полностью сохранилась. Прессование двуокиси тория также не отразилось на относительной скорости реакции в двух направлениях разложения этилового спирта. Наоборот, в присутствии прессованной двуокиси титана отношение степени дегидрирования спирта к степени его дегидратации ниже, чем с не прессованным образцом. Вероятно, это изменение специфичности двуокиси титана после прессования связано с изменением характера ее пористости и с затрудненностью десорбции продукта реакции дегидрирования альдегида с катализатора.

4. Во всех случаях энергия активации реакции в присутствии прессованного катализатора такая же, как и с не прессованным.

5. Активность исследованных катализаторов совершенно различно изменялась после прессования. Удельная активность по весу всех катализаторов снизилась, кроме двуокиси тория. Наоборот, активность катализатора, отнесенная к единице объема, возросла, за исключением фосфата кальция, активность которого снизилась в два раза.

6. Кристаллическая структура исследованных катализаторов не претерпела каких-либо изменений при прессовании.

Выражаем благодарность А. М. Рубинштейну за рентгеноструктурное изучение исследованных катализаторов.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
13.XII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Плотников, К. Н. Иванов и Д. А Поспехов, ЖЛХ 8, № 2, 125 (1931); Huttig, Kostelitz, Z. Electrochem. 39, 362 (1932); B. Kemper, Catalytic decomposition reactions, Washington, 1938; П. Иванников, ЖОХ 9, 176 (1939); Н. П. Курин и Ф. Д. Перминов, Изв. Томского политехн. ин-та, 64, 121, (1948).
2. Л. Ф. Верещагин, Л. Х. Фрейдлин, А. М. Рубинштейн и И. У. Нуманов, Изв. АН СССР, ОХН 1951, № 6, 809.
3. Л. Х. Фрейдлин, Л. Ф. Верещагин, И. Е. Неймарк, И. У. Нуманов и Р. Ю. Шейнфайн, Изв. АН СССР, ОХН 1953, № 5, 845.
4. H. Adkins, W. A. Lazier, J. Am. Chem. Soc. 48, 1671 (1926).
5. А. Е. Агрономов, Вестник МГУ, № 2, 109 (1951).
6. П. И. Куцева, Диссертация, М., Ин-тут физ. хим. АН СССР. 1952.
7. А. М. Рубинштейн и С. Г. Куликов, Изв. АН СССР, ОХН 1950, 84.
8. А. А. Толстопятова, Вестник МГУ, № 3, 49 (1951).
9. Л. Х. Фрейдлин и А. М. Левит, Изв. АН СССР, ОХН 1951, № 5, 625.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 1

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и А. В. БОГДАНОВА

СТАБИЛИЗАЦИЯ α-ГАЛОИДИРОВАННЫХ ЭФИРОВ

Высокая реакционная способность ранее синтезированных и исследованных нами α-галоидированных простых эфиров общей формулы $CH_3 - CH\ Hal - OR$, где $R = Alk, Ar$ [1, 2, 3], все чаще и чаще используется для синтеза и исследования различных производных простых виниловых эфиров. Серьезным препятствием к более широкому применению этих соединений является их чрезвычайная неустойчивость в противоположность α-галоидметилалкиловым эфирам формулы $CH_2Hal - OAlk$ [4].

Опыты с многочисленными эфирами показали, что распад α-галоидированных эфиров начинается уже после 3-часового хранения их в чистом виде в запаянных ампулах, а после 3-недельного стояния распад протекает полностью. В связи с этим нами были поставлены опыты по стабилизации α-галоидоэфиров, в результате которых выработаны условия хранения их в течение продолжительного времени. Найденные условия хранения дают возможность однажды синтезированный образец α-галоидированного эфира использовать не сразу, а небольшими количествами в ряде последовательных опытов.

α-Галоидированные эфиры хорошо сохраняются в чистом виде при температуре ниже нуля, что практически представляется неудобным, поэтому наиболее приемлемым методом консервации их является применение растворителей-стабилизаторов. Как это следует из свойств и превращений α-галоидированных эфиров [2, 3], наименее устойчивыми являются α-бромированные эфиры, поэтому большинство опытов по подбору растворителя (стабилизатора) проводилось именно на этих эфирах, предполагая, что стабилизатор, подходящий для α-бромированных эфиров, будет безусловно подходящим и для α-хлорированных эфиров.

Ранее отмечалось [5], что хранение чистого α-бромэтилбутилового эфира на рассеянном свету при комнатной температуре в продолжение 3 недель сопровождается полным его распадом на бромистый бутил и воду. Такой распад α-бромэтилбутилового эфира при комнатной температуре начинается уже после 3-часового стояния его на рассеянном свету. Как показали опыты, уже 15—20%-ная добавка серного эфира к α-бромэтилбутиловому эфиру обеспечивает сохранность последнего при комнатной температуре в течение двух и более месяцев.

α-Хлордиэтиловый эфир с 25%-ной добавкой серного эфира сохранялся в запаянной ампуле при комнатной температуре в течение 4 лет. Интересно, что при разгонке содержимого ампулы, кроме α-хлордиэтилового эфира, были выделены высококипящие продукты не только α-, но и β-замещения. Можно предполагать, что при этом протекает ацеталеобразование, сопровождающееся замещением β-водородных атомов на атомы хлора, подобно последовательному вступлению хлора в α- и β-положения в молекуле диэтилового эфира [7, 8]. Удовлетворительные результаты дало применение в качестве растворителей-стабилизаторов бензола и диоксана; срок сохранности α-бромэтилбутилового эфира в присутствии 20%-ных добавок этих веществ при комнатной температуре составлял более месяца

Особенно чувствительно α-галоидированные эфиры реагируют на повышение температуры [5, 6]. Как было показано [5], нагревание чистого α-бромэтилбутилового эфира до 80—100° сопровождается полным его распадом, при котором бромистый бутил был выделен с выходом в 97,1% от теоретического. Так как большинство синтезов с α-галоидоэфирами проводятся при повышенных температурах, то было особенно интересно найти условия стабилизации α-галоидированных эфиров при повышенной температуре. Путем применения предлагаемых растворителей-стабилизаторов была достигнута возможность сохранения α-бромированных эфиров в течение более полутора месяцев. Как показали опыты, стабилизация α-галоидированных эфиров при повышенных температурах требует большего количества растворителей-стаблизаторов по сравнению со стабилизацией их при комнатной температуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Примененные для опытов α-галоидированные эфиры имели константы, помещенные в табл. 1.

Таблица 1

Константы α-галоидированных эфиров

Эфир	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
α-Хлордиэтиловый	34—35 (64)	1,4040	0,9493
α-Бромдиэтиловый	40—41 (42)	1,4465	1,2770
α-Бромэтилбутиловый	57—58 (10)	1,4485	1,2086

В качестве растворителей — стабилизаторов были взяты: диоксан, петролейный эфир, бензол, серный эфир. Эти вещества применялись в абсолютированном виде. Изменение окраски раствора α-галоидированного эфира служило внешним признаком происходящего разложения. Для примера приводим несколько опытов по стабилизации α-галоидированных эфиров.

1. Стабилизация α-бромэтилбутилового эфира при комнатной температуре. В ампулы объемом в 10 мл было запаяно по 3 г α-бромэтилбутилового эфира и 0,5 г (17%) растворителя—стабилизатора. Ампулы были оставлены на рассеянном свету при комнатной температуре. Изменения окраски растворов в зависимости от времени видны из табл. 2.

Таблица 2

Изменение окраски растворов α-бромэтилбутилового эфира, хранившихся при комнатной температуре

№ ампулы	Растворитель—стабилизатор	Время хранения	
		1 месяц	2 месяца
1	Бензол	Розовый	Коричневый
2	Диоксан	Сл. розовый	Коричневый
3	Серный эфир	Бесцветный	Бесцветный

При разгонке содержимого ампул в вакууме было выделено: из 3-
ампулы 2,8 г α-бромэтилбутилового эфира, обладавшего следующими ко
стантами: т. кип. 59—60° (12 мм); n_D^{20} 1,4480: d_4^{20} 1,2082. Из 1-й и 2-й ампу
было выделено по 2,5 г α-бромэтилбутилового эфира с константами, со
падающими с исходными.

2. Стабилизация α-бромэтилбутилового эфира при 60°. В ампул
объемом в 10 мл было запаяно по 3 г α-бромэтилбутилового эфира и 3
растворителя—стабилизатора. Ампулы в течение 2 недель были оставлен
при комнатной температуре на рассеянном свету, а затем помещены в те
мостат и выдерживались там при 60° в течение 5 недель. После 2 н
дель хранения на рассеянном свету при комнатной температуре все ра
творы оставались бесцветными, изменение окраски наблюдалось лиш
при хранении при 60°, что и показано в табл. 3.

Таблица 3

Изменение окраски растворов α-бромэтилбутилового эфира, хранившихся при 60°

№ ампулы	Растворитель-стабилизатор	Время хранения		
		1 сутки	4 недели	5 недель
1	Бензол	Сл. окрашен.	Темный	Черный
2	Диоксан	Сл. окрашен.	Темный	Черный
3	Серный эфир	Бесцветный	Бесцветный	Темный

При разгонке содержимого ампул в вакууме было выделено: из 3-
ампулы 2,7 г α-бромэтилбутилового эфира, имевшего следующие конста
ты: т. кип. 70—71,5° (22 мм), n_D^{20} 1,4478; d_4^{20} 1,2083. Из 1-й и 2-й ампу
выделено 2,2 и 2,5 г соответствено α-бромэтилбутилового эфира, по ко
стантам совпадающего с исходным.

3. Стабилизация α-бромдиэтилового эфира при комнатной температур
В ампулы было запаяно по 3 г α-бромдиэтилового эфира и 0,5 г (17%) ра
творителя—стабилизатора. Ампулы были оставлены при комнатной те
пературе на рассеянном свету. Изменения окраски в зависимости от вр
мени показаны в табл. 4.

Таблица 4

Изменение окраски растворов α-бромдиэтилового эфира, хранившихся при комнатной температуре

№ ампулы	Растворитель-стабилизатор	Время хранения	
		1 неделя	4 недели
1	Диоксан	Бесцветный	Темный
2	Петролинейный эфир	Розовый	Темный
3	Бензол	Желтый	Темный
4	Серный эфир	Бесцветный	Сл. розовый

При разгонке в вакууме содержимого ампул было выделено из перв
трех ампул по 2,5 г α-бромдиэтилового эфира, из 4-й ампулы — 2,8
этого эфира. Константы всех образцов выделенного α-бромдиэтилово
эфира совпадают с константами исходного эфира.

4. Стабилизация α-хлордиэтилового эфира при комнатной температуре. 20 г α-хлордиэтилового эфира и 5 мл (25%) серного эфира были запаяны в ампулу и оставлены на рассеянном свету при компатной температуре. Ампула хранилась в лаборатории с 29.XI.1948 до 29.VIII.1952. Содержимое ампулы потемнело, осадка не наблюдалось. При разгонке в вакууме было выделено 7,5 г (38% выхода) α-хлордиэтилового эфира, имевшего следующие константы: т. кип. 30—31,5 (61 мм); n_D^{19} 1,4040; d_4^{20} 0,9492. Из более высококипящих фракций было выделено 6,2 г продукта, имевшего следующие константы: т. кип. 71—72° (17 мм); n_D^{20} 1,4320; d_D^{20} 1,0432; найдено *MR* 37,95; вычислено на Cl-диэтилацеталь *MR* 38,05.

Найдено *M*: 161,0; 163,8
$C_6H_{13}O_2Cl$. Вычислено *M*: 152,62

Общее содержание Cl (сожжением)	— 29,65%
Содержание Cl′ (титрованием)	— 11,9%
Содержание H′ (титрованием 0,1*N* NaOH)	— 0,355%
Содержание H′ вычислено по Cl′	— 0,338%

Исследуемый продукт был обработан разбавленной NaOH, промыт водой до нейтральной реакции и извлечен бензолом. После сушки экстракта над $CaCl_2$ и отгонки бензола разгонкой в вакууме была выделена фракция с т. кип. 66—67° (22 мм) и n_D^{20} 1,4273. Выделенное вещество не имело резкого запаха и с азотнокислым серебром не давало осадка; однако показывало положительную пробу на галоид по Бельштейну. Содержание в этой фракции хлора (сожжением) — 17,68%.

Небольшое количество выделенного вещества, к сожалению, не дало возможности провести более детальное исследование его. Однако полученные результаты дают возможность предполагать, что выделенный продукт содержит в себе смесь α- и β-хлорированных диэтиловых ацеталей.

ВЫВОДЫ

1. Найдены условия стабилизации α-галоидированных простых эфиров, дающие возможность сохранения их как при комнатной, так и при повышенной температурах.

2. 15—20%-ная добавка серного эфира к α-галоидированным эфирам стабилизует их при комнатной температуре в течение срока от 2 месяцев до 4 лет. 50%-ная добавка серного эфира дает возможность хранить α-галоидоэфиры при повышенных температурах в течение 2 месяцев.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
21.X.1952

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 1

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, В. В. ЖЕБРОВСКИЙ и М. А. МЕДЕЛЯНОВСКАЯ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВИНИЛОВЫХ И ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 1. О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВИНИЛАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ С ГЛИЦЕРИНОМ

Настоящее сообщение открывает серию наших исследований в области взаимодействия разнообразных виниловых соединений следующего общего строения: $CH_2{=}CH - R$ (где R может быть: OAlk, OAr, OCOR, Hal, SR, NR_2 и т. п.) с различными полифункциональными соединениями, содержащими гидроксильные, карбоксильные и другие функциональные группы.

Взаимодействие простых виниловых эфиров с веществами, содержащими в своем составе различные функциональные группы, представляет ценный синтетический метод для получения ряда новых соединений.

При взаимодействии простых виниловых эфиров со спиртами, фенолами, кислотами и другими аналогичными соединениями течение реакции можно себе представить следующей схемой:

$$CH_2 = CH - OR + HOR' \rightarrow CH_3 - CH\begin{matrix} \diagup OR \\ \diagdown OR_1 \end{matrix}$$

где R и R_1 — могут быть алкил, арил, ацил и т. п.

Указанные реакции кроме своего синтетического значения, представляют большой интерес в исследовании свойств и превращений исходных виниловых эфиров и соединений, содержащих подвижный водород. В ходе этих превращений достаточно изучены условия взаимодействия винилалкиловых эфиров с одноатомными спиртами, имеющими в своем составе первичные или вторичные гидроксильные группы.

Особый интерес представляло исследование условий присоединения к винилалкиловым эфирам многоатомных спиртов. Из предыдущих исследований Шостаковского и сотрудников [1, 2, 3], известно, что продукты присоединения одноатомных спиртов к винилалкиловым эфирам представляют собой ацетали следующего строения:

$$CH_3 - CH\begin{matrix} \diagup OR \\ \diagdown OR \end{matrix} \quad \text{и} \quad CH_3 - CH\begin{matrix} \diagup OR \\ \diagdown OR_1 \end{matrix}$$

Строение (1) и диспропорционирование (2) ацеталей можно пояснить следующими схемами:

$$CH_3-\overset{OR}{\underset{OR}{CH}} \leftrightarrows CH_2=CH-\underset{\vdots \atop H-OR}{O}-R \qquad (1)$$

$$2CH_3-\overset{OR}{\underset{OR_1}{CH}} \rightarrow CH_3-\overset{OR}{\underset{OR}{CH}} + CH_3-\overset{OR_1}{\underset{OR_1}{CH}} \qquad (2)$$

Таутомерия ацеталей обусловливается подвижностью водорода, как метильной группы альдегидного остатка, так и водорода гидроксильной группы спирта. Отдельный интерес представляют смешанные ацетали, содержащие одновременно алкокси- и арилокси-радикалы

$$CH_3-\overset{OAlk}{\underset{OAr}{CH}} \rightleftarrows CH_2=CH-\underset{\vdots \atop H-O-Ar}{O}-Alk,$$

где равновесие существенно сдвинуто вправо благодаря тому, что фенолы обладают более подвижным водородом. Одноименные и смешанные алкоксиацетали также существуют в двух таутомерных формах

$$CH_3-\overset{OAlk}{\underset{OAlk\leftarrow}{CH}} \rightarrow CH_2=CH-\underset{\vdots \atop H-OAlk}{O}-Alk;$$

однако в этом случае равновесие другое, оно сдвинуто в сторону классического строения ацеталя.

Особый интерес представляют синтез и превращения ацеталей, содержащих в качестве одного из спиртов многоатомный спирт, например глицерин. При взаимодействии винилэтилового или винилбутилового эфиров с глицерином (при эквимолекулярных соотношениях компонентов) должна в первую очередь осуществиться следующая реакция:

$$CH_2=CH-OR+HOCH_2-CH-OH-CH_2OH \rightarrow CH_3-\overset{OR}{\underset{OCH_2CHOHCH_2OH}{CH}},$$

где R — C_2H_5 или — C_4H_9. Дальнейшее поведение полученного ацеталя может быть двояким, т. е. либо произойдет диспропорционирование его по схеме:

$$2\begin{array}{l} CH_2O-\overset{H}{\underset{CH_3}{C}}-OR \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \longrightarrow CH_3-\overset{OR}{\underset{OR}{CH}} + \begin{array}{l} CH_2-O-CH-O-CH_2 \\ | \qquad\quad\;\; | \qquad\quad\; | \\ CHOH \quad\; CH_3 \quad HOCH \\ | \qquad\qquad\qquad\quad\; | \\ CH_2OH \qquad\qquad HOCH_2 \end{array}$$

либо осуществится циклизация по схемам (а) и (б):

$$\begin{array}{l} OR \\ CH_3CH \\ OCH_2 - CH\,OH - CH_2OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2O \\ |\qquad\quad\;\; >CHCH_3 \\ CHO \\ |\qquad\qquad\quad + HOR \\ CH_2OH \end{array} \qquad (а)$$

$$\begin{array}{l} OR \\ CH_3CH \\ OCH_2CH\,OH\,CH_2OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2O \\ | \\ CHOH\;\;CHCH_3 \\ | \\ CH_2O \qquad + HOR \end{array} \qquad (б)$$

В действительности оказалось, что скорость циклизации больше скорости диспропорционирования. Нами были получены в основном 1, 2 и 1,3-глицеринацетали, этиловый спирт и лишь незначительные количества диэтилацеталя при взаимодействии винилэтилового эфира с глицерином. В результате реакции винилбутилового эфира с глицерином были выделены 1,2-глицеринацеталь и бутиловый спирт. Образование только 1,2-глицеринацеталя следует, очевидно, объяснить меньшей подвижностью спиртового радикала винилбутилового эфира.

Механизм образования смешанных ацеталей этилового спирта и глицерина может быть представлен следующим образом:

$$\begin{array}{l} CH_3 - CH - OR \\ \qquad\;\;\; | \\ \qquad\;\;\; O \\ \qquad\;\;\; | \\ CH_2 - CHOH - CH_2OH \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{r} CH_2 = CH - OR \\ \vdots\;\; \\ HOCH_2 - CHOH - CH_2OH \end{array}$$

В сущности здесь имеет место таутомерия. Естественно, что водородная связь образуется за счет более подвижного водорода одной из гидроксильных групп глицерина.

В настоящем исследовании нами было получено 1,2-глицеринацеталя в два раза больше, чем 1,3-глицеринацеталя. Последнее может быть объяснено тем, что благодаря пространственной близости в первую очередь реагируют с алкоксильной группой водород β-гидроксильной группы глицерина, а затем уже водород α-OH-группы. Приведенные соображения относительно вытеснения свободными гидроксилами глицерина алкоксильных групп из смешанного ацеталя полностью согласуются с прежними работами одного из нас с сотрудниками [4].

Ньюланд с сотрудниками [5, 6] выделили 1,2- и 1,3-глицеринацетали при проведении реакции между глицерином и ацетиленом в присутствии HgO и BF_3:

$$2\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 2CH \equiv CH \rightarrow \begin{array}{l} CH_2O \\ |\qquad\;\; >CHCH_3 \\ CH\;O \\ | \\ CH_2OH \end{array} + \begin{array}{l} CH_2O \\ | \\ CHOH\;\;CH - CH_3 \\ | \\ CH_2O \end{array}$$

Шостаковским и Грачевой [7] получались названные ацетали в результате циклизации моновинилового эфира глицерина под влиянием нагревания и в присутствии следов минеральной кислоты:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH - OH \\ | \\ CH_2 - OCH = CH_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2O \\ |\qquad\;\; >CHCH_3 \\ CH\;O \\ | \\ CH_2OH \end{array} \;и\; \begin{array}{l} CH_2O \\ | \\ CHOH\;\;CH - CH_3 \\ | \\ CH_2O \end{array}$$

В настоящей работе нами показано, что несимметричные смешанные ацетали, содержащие в своем составе алкоксильные группы и свободные гидроксильные группы глицерина, претерпевают циклизацию в результате взаимодействия алкоксильной группы и одного из гидроксилов многоатомного спирта с отщеплением спирта и образованием соответствующих циклических ацеталей. Разделение изомерных ацеталей было осуществлено при помощи бензоилирования, при этом выделены соединения

$$\begin{array}{l} CH_2O \\ | \qquad \quad \rangle CHCH_3 \\ CHO \\ | \\ CH_2OCOC_6H_5 \end{array} \qquad \text{и} \qquad \begin{array}{l} \quad CH_2O \\ \quad | \qquad \qquad \rangle CHCH_3 \\ H_5C_6OCOCH \\ \quad | \\ \quad CH_2O \end{array}$$

которые после омыления отвечали по константам 1,2- и 1,3-глицеринацеталям.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами для настоящего исследования служили винилалкиловые эфиры, полученные по методу Фаворского и Шостаковского: винилэтиловый эфир с т. кип. 35—36°; n_D^{20} 1,3782; d_4^{20} 1,7533; винил-н. бутиловый эфир с т. кип. 92—93°; n_D^{20} 1,4030; d_4^{20} 0,7795; глицерин с т. кип. 164—172° (8—14 мм); n_D^{20} 1,4728; d_4^{20} 1,2582.

Взаимодействие винилэтилового эфира с глицерином

14,4 г (0,2 г-мол.) винилэтилового эфира и 18,4 г (0,2 г-мол.) глицерина загружались в трехгорлую колбу, снабженную ртутным затвором, мешалкой, обратным холодильником и термометром. Смесь компонентов перемешивалась в течение 0,5 часа, после чего была внесена 1 капля (0,014 г HCl) катализатора. В течение 30 мин. наблюдалось постепенное повышение температуры с 23 до 35°, затем температура резко поднялась до 76,5°. В результате реакции получено 31,9 г продукта.

Реакционная смесь нейтрализовалась поташом и подвергалась перегонке из колбы Фаворского, при которой выделено (взято для перегонки 29,03 г)

Фр. I, т. кип. 76—77°; 7,5 г
Фр. II, т. кип. 76—93° (11—12 мм); 17,8 г
Остаток от перегонки — 3,4 г

а) Исследование фракции I. Фракция имела запах диэтилацеталя, однако бурно реагировала с металлическим натрием. Качественная реакция Агюлона [8] испытуемой пробы дала почти аналогичную по интенсивности окраску с параллельно проведенной пробой на чистом этиловом спирте. Полученные константы: n_D^{20} 1,3660 и d_4^{20} 1,7980, а также качественные реакции говорят за то, что фракция I в основном представляла собой этиловый спирт с примесью диэтилацеталя, отделить который не представлялось возможным. По литературным данным константы этилового спирта: n_D^{20} 1,361; d_4^{20} 0,789. Выход фракции, считая на этиловый спирт, составляет 92,5% от теоретического.

б) Исследование фракции II. Фракция II имела следующие константы: n_D^{20} 1,4[illegible]48; d_4^{20} 1,1260. Повторная разгонка под вакуумом не дала более четкого разделения продукта; в нем было обнаружено наличие свободных гидроксильных групп.

Для дальнейшего разделения фракция II была подвергнута бензоилированию. 36 г обезвоженного и перегнанного над BaO пиридина (с т. кип. 114—115°) были смешаны с 15 г предварительно просушенной поташом исследуемой фракции и помещены в колбу, плотно закрытую пробкой, через которую проходила капельная воронка, снабженная хлоркальциевой трубкой. Из капельной воронки постепенно при встряхивании было добавлено 15 г свежеперегнанного хлористого бензоила с т. кип. 75—76° (10—11 мм). Реакция сопровождалась сильным разогреванием. Смесь после 30-минутной выдержки была вылита в 300 мл дестиллированной воды. Образовавшийся маслообразный продукт экстрагировался серным эфиром. Эфирная вытяжка последовательно промыта 5%-ным KOH, 3%-ной H_2SO_4, водой до нейтральной реакции и высушена прокаленным поташом. После отгонки эфира оставшееся масло нагревалось под вакуумом при 100° для удаления следов пиридина. К этой смеси бензоатов было добавлено 30 мл бензина (т. кип. 50—60°) и раствор охлаждался до —12°. Выпавшие кристаллы отделялись фильтрацией на воронке с охлаждением, а жидкий бензоат после удаления бензина перегонялся под вакуумом. Таким образом было получено 5,9 г кристаллического бензоата и 11, 36 г жидкого бензоата, всего 17,26 г, что составляет выход 61% от теоретического.

в) Характеристика бензоатов. Кристаллический бензоат после вторичной перекристаллизации из бензина плавился при 85°. По литературным данным [6], бензоат-1,3-этилиденглицерина имеет т. пл. 86°.

Найдено: M 224,1
$C_{12}H_{14}O_4$. Вычислено: M 222 *

Найдено %: C 64,54; 64,76; H 6,48; 6,46
$C_{12}H_{14}O_4$. Вычислено %: C 64,83; H 6,31

Жидкий бензоат после вторичного вымораживания и перегонки отвечал следующим константам: т. кип. 161 — 162° (9 — 10 мм); d_4^{20} 1,1558 и n_D^{20} 1,5140. По литературным данным [6] бензоат-1,2-этилиденглицерина имеет т. кип. 163 — 164° (11—12 мм); n_D^{17} 1,5145; d_4^{17} 1,1618.

Найдено; M 220
$C_{12}H_{14}O_4$. Вычислено: M 222

Найдено %: C 64,87; 64,63; H 6,41; 6,46
$C_{12}H_{14}O_4$. Вычислено %: C 64,83; H 6,31

Получение 1,3-этилиденглицерина омылением 1,3-этилиденбензоата

2,2 г кристаллического 1,3-этилиденбензоата с т. пл. 85° обработаны 15 мл 10%-ного раствора KOH при нагревании и перемешивании до полного растворения. В чистый раствор по охлаждении добавлено 8 г прокаленного поташа, после чего он был подвергнут многократной экстракции серным эфиром. Высушенный поташом эфирный раствор после отгонки эфира дал 0,41 г продукта (выход 35% — от теоретического) с т. кип. 66—68° (11 — 12 мм); n_D^{20} 1,4520; $n_D^{16,5}$ 1,4538. По литературным данным [6], 1,3-этилиденглицерин имеет т. кип. 52° (2 мм); n_D^{17} 1,4532.

Найдено %: C 50,81; 50,95; H 8,81; 8,77
$C_5H_{10}O_3$. Вычислено %: C 50,84; H 8,47

Получение 1,2-этилиденглицерина омылением 1,2-этилиденбензоата

После аналогичной обработки 8,06 г жидкого этилиденбензоата было выделено 1,74 г (43% от теоретического) продукта с. т. кип. 84—85° (11—

* Молекулярный вес определен по методу Раста-Мюнстера.

12 мм); n_D^{20} 1,4436. По литературным данным, 1,2-этилиденглицерин [6] имеет т. кип. 68—70° (1 мм); n_D^{17} 1,4415; d_4^{17} 1,1248.

Найдено %: C 50,34; 50,14; H 8,61; 8,51
$C_5H_{10}O_3$. Вычислено %: C 50,84; H 8,47

При взаимодействии 3 г-мол. винилэтилового эфира с 1 г-мол. глицерина 1,2- и 1,3-глицеринацеталей выделено не было. Продуктами реакции являются: этиловый спирт, диэтилацеталь и бисэтилиденглицерин. Изучение продуктов реакции продолжается.

Взаимодействие винил-н.бутилового эфира с глицерином

25,04 г (1/4 г-мол.) винил-н.бутилового эфира и 23 г (1/4 г-мол.) глицерина перемешивались аналогично предыдущему опыту в течение 0,5 часа. После подачи катализатора (3 капли равны 0,042 г HCl) в течение часа повышения температуры не наблюдалось, ввиду чего смесь нагревалась до 50°. После получасового нагревания при 50° началось повышение температуры, которая при снятом обогреве в течение 5 мин. достигла 61°. Эмульсия исходных компонентов перешла в однородный прозрачный раствор, причем в этот момент наблюдалось мгновенное снижение температуры на 5° (56°). В результате реакции получено 47,72 г продукта.

Продукт реакции после нейтрализации поташом перегонялся из колбы Фаворского (взято для перегонки 45 г), причем выделены фракции:

Фр. I, т. кип. 113—114°; 16,9 г; n_D^{20} 1,4120
Фр. II, т. кип. 95—103°; (23—25 мм); 23,01 г; n_D^{20} 1,4368
Фр. III. Остаток от перегонки 3,13 г; n_D^{20} 1,4755

а) Исследование фракции I. Фракция I бурно реагировала с металлическим Na. После вторичной ее перегонки выделено 11,87 (64,2% от теоретического) продукта с т. кип. 116—117°; n_D^{20} 1,4030; d_4^{20} 0,8232 с характерным запахом бутилового спирта. Качественная реакция Агюлона [8] дала положительную для спирта окраску. По литературным данным н. бутиловый спирт имеет т. кип. 117,7; d_4^{20} 0,810; n_D^{20} 1,3993.

б) Исследование фракции II. Фракция II, кипящая в пределах 95—103° (23—25 мм) и имеющая n_D^{20} 1,4368, была подвергнута бензоилированию. К смеси 48 г пиридина и 24 г хлористого бензоила было добавлено 20 г фракции. После соответствующей обработки, описанной выше, из раствора бензоата в 50 мл бензина при охлаждении выпадения кристаллического продукта не наблюдалось. По удалении бензина при перегонке под вакуумом выделены фракции:

Фр. I, т. кип. 100—152° (12 мм); 8,18 г; n_D^{20} 1,5072
Фр. II, т. кип. 160—161° (12 мм); 29,98 г; n_D^{20} 1,5152
Фр. III. Остаток от перегонки 2,12 г; n_D^{20} 1,5268

Фракция I после повторной перегонки дала продукт, кипящий при 90—118° (10—11 мм); n_D^{20} 1,5052, представляющий собой бензоат н. бутилового спирта. Из фракции II после вторичной перегонки выделен продукт, кипящий при 159—160° (10 мм); n_D^{20} 1,5148; d_D^{20} 1,1617, по своим константам отвечающий бензоату 1,2-этилиденглицерина.

Найдено %: C 64,98; 65,15; H 6,39; 6,48
$C_{12}H_{14}O_4$. Вычислено %: C 64,83; H 6,31

После омыления продукта выделено вещество с т. кип. 76—78° (9—10 мм): n_D^{20} 1,4435; d_4^{20} 1,1235, отвечающее 1,2-этилиденглицерину. Взято для омыления 7,50 г бензоата, выделено 3,09 г 1,2-этилиденглицерина, 77,63% от теоретического.

ВЫВОДЫ

1. Изучено взаимодействие винилэтилового и н.винилбутилового эфиров с глицерином при молярном соотношении в присутствии следов HCl. Основными продуктами реакции для винилэтилового эфира является смесь изомеров 1,2- и 1,3-глицеринацеталей, а для винилбутилового эфира — 1,2-глицеринацеталь.

2. Образование 1,2- и 1,3-глицеринацеталей из винилэтилового эфира и глицерина, а также 1,2-глицеринацеталя из винил-н.-бутилового эфира и глицерина, очевидно, идет через стадию образования соответствующего смешанного ацеталя с последующей циклизацией.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
19.XI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский и Н. А. Герштейн, ЖОХ 16, 6, 937 (1946).
2. Н. А. Герштейн и М. Ф. Шостаковский, ЖОХ 18, 3, 451 (1948).
3. М. Ф. Шостаковский, ЖОХ 20, 4, 608 (1950).
4. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 4, 671—681.
5. J. A. Nieuwland, R. R. Vogt, W. L Foohey, J. Am. Chem. Soc. 52, 1018, 2892, (1930).
6 H. Hill, H. Hibbert, J. Am. Chem. Soc. 50, 2242 (1928).
7. М. Ф. Шостаковский и Е. П. Грачева, ЖОХ 19, 7, 1250 (1949).
8. Р. Шрайнер и Р. Фьюсон, Системат. качественный анализ органических соединений, Изд. ИЛ, М., 1950, стр. 101.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 1

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Б. А. КАЗАНСКИЙ и М. Ю. ЛУКИНА

СИНТЕЗ 1-МЕТИЛ-3-ПРОПИЛЦИКЛОБУТАНА

1-метил-3-пропилциклобутан синтезировался по схеме, примененной нами для синтеза 1,3-диметил- и 1-метил-3-этилциклобутана [1, 2]; полученный в виде смеси геометрических изомеров, он перегонялся на колонке в 60 теоретических тарелок. Фракции с т. кип. 116,1—116,3° и 118,5—118,7° (760 мм) представляли собой, соответственно транс- и цис-форму, не вполне свободную от примеси другого стереоизомера, вследствие близости температур их кипения. Поэтому данные об их константах, сообщаемые в настоящей заметке, носят предварительный характер.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пропионилциклобутан, полученный из 1-метилциклобутан-3-карбоновой и пропионовой кислот по прописи, приведенной в наших статьях [1, 2], имел следующие константы: т. кип. 164—170° (753,0 мм); n_D^{20} 1,4332; d_4^{20} 0,8757; найдено *MR* 37,44; вычислено для $C_8H_{14}O$ *MR* 36,95; ε *MR* 0,49.

Найдено %: C 75,88; 75,82; H 11,13; 11,10
$C_8H_{14}O$. Вычислено %: C 76,11; H 11,19

По методу Зелинского [3] был приготовлен семикарбазон пропионилциклобутана, который перекристаллизовывался из водного метанола. Температура плавления после четырех перекристаллизаций 130—131,2°.

Найдено %: N 22,75; 22,75
$C_9H_{17}N_3O$. Вычислено %: N 23,03

К 31,5 г (0,25 мол.) 1-метил-3-пропионилциклобутана, растворенного в 35 мл перегнанного этилового спирта, медленно, при перемешивании, приливалась смесь 32 г (0,5 мол.) 85%-ного гидразингидрата в 30 мл спирта. Смесь кипятилась 4 часа в колбе с обратным холодильником. Спирт и избыток гидразингидрата отгонялись на масляной бане, температура которой поддерживалась не выше 140°. После этого к остывшей реакционной массе прибавлялось небольшое количество твердой едкой щелочи, и водный слой отделялся в делительной воронке. Тщательно высушенный едким кали гидразон кипел при 104—110° (15 мм). Разложение, как обычно, проводилось в колбе Фаворского, соединенной с прямым холодильником, приемником и хорошо охлаждаемой змеевиковой ловушкой. Для разложения употреблялось сплавленное в серебряной чашке едкое кали. В настоящей работе платиновый катализатор к щелочи не прибавлялся.

Смесь отогнавшегося углеводорода и неразложившегося алкилиденгидразина вновь подвергалась разложению над свежей порцией сплавленной едкой щелочи. После этого углеводород промывался водой, 50%-ной уксусной кислотой, 50%-ной серной кислотой, водой, 25%-ным раствором едкого натра и снова водой. Получено 16,0 г высушенного плавленным хлористым кальцием углеводорода. Выход 57,1% от теоретического, считая на кетон. Всего из 3 опытов было получено 33,7 г углеводорода.

Полученный продукт, представляющий собой смесь цис- и транс-изомеров, перегонялся на колонке в 60 теоретических тарелок. В перегонку было взято 33,7 г (45 мл) углеводорода. Когда было отогнано 34,0 мл, в колонку добавлялось 10 мл перегнанного декалина, что позволило полнее отогнать вышекипящий изомер. Перегонка производилась при флегмовом числе 50. Во время перегонки наметились фракции с т. кип. 116,1—116,3° и 118,5—118,7°, а также промежуточная между ними. Основываясь на правиле Ауверса—Скита [4, 5], мы приняли, что фракция с т. кип. 116,1—116,3° отвечает транс-форме, а фракция с т. кип. 118,5—118,7° — цис-форме 1-метил-3-пропилциклобутана. Свойства стереоизомеров таковы:

Транс-1-метил-3-пропилциклобутан имеет т. кип. 116,1—116,3° (760 мм); n_D^{20} 1,4088; d_4^{20} 0,7370; найдено MR 37,60; вычислено для C_8H_{16} MR 36,94; εMR 0,66; анилиновая точка 60,4°.

Найдено %: C 85,43; 85,50; H 14,38; 14,48
C_8H_{16}. Вычислено %. C 85,61; H 14,39

Цис-1-метил-3-пропилциклобутан имеет т. кип. 118,5—118,7° (760 мм), n_D^{20} 1,4128; d_4^{20} 0,7453; найдено MR 37,49; вычислено для C_8H_{16} MR 36,94; εMR 0,55; анилиновая точка 57,2°.

Найдено %: C 85,51; 85,30; H 14,57; 14,70
C_8H_{16}. Вычислено %: C 85,61; H 14,39

ВЫВОДЫ

1. Впервые получен 1-метил-3-пропилциклобутан.
2. Получено и охарактеризовано несколько новых двузамещенных производных циклобутана.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
13.XI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Казанский и М. Ю. Лукина, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, № 1, 47.
2. Б. А. Казанский и М. Ю. Лукина, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 2, 314.
3. Н. Д. Зелинский, Избранные труды, т. I, Изд. АН СССР, М.—Л., 1941, стр. 390.
4. A. Skita, Ber. 53, 1792 (1920).
5. K. Auwers, Ann. 420, 91 (1920).

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и Д. А. КОЧКИН

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА И ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 1. СИНТЕЗ ВИНИЛСИЛАНХЛОРИДОВ ПРЯМЫМ МЕТОДОМ

Непредельные кремнийорганические соединения представляют большой теоретический интерес и богатейший источник для разнообразных синтезов. В настоящем нашем сообщении описываются условия синтеза винилсилангалоидов следующего общего строения: $(CH_2 = CH)_nSiX_{4-n}$, где X—галоид (хлор, бром, фтор). Синтез винилсилангалоидов изучен нами на примере винилсиланхлоридов. До настоящего времени синтез соединений указанного типа освещен в литературе недостаточно. Имеющиеся указания о способах получения непредельных кремнийорганических соединений касаются главным образом путей получения их при помощи магнийорганических соединений [1—4, 6]. Попытки получения винилсиланхлоридов прямым синтезом из винилхлорида и металлического кремния не увенчались успехом [5].

Для получения винилсиланхлоридов прямым путем возможны несколько вариантов; простейшим из них является взаимодействие хлористого винила с металлическим креинием.

Нами исследованы условия прямого синтеза винилсиланхлоридов из винилхлорида и сплавов меди и кремния. В ходе этих исследований установлена возможность получения винилсиланхлоридов при пропускании винилхлорида над сплавом меди и кремния (20:80%) при температуре 350—400°. Схему реакций можно представить следующими уравнениями:

$$4CH_2 = CHCl + Si \rightarrow SiCl_4 + 8C + 6H_2. \quad (1)$$

$$3CH_2 = CHCl + Si \rightarrow CH_2 = CHSiCl_3 + 4C + 3H_2. \quad (2)$$

$$2CH_2 = CHCl + Si \rightarrow (CH_2 = CH)_2SiCl_2 \quad (3)$$

$$3CH_2 = CHCl + 2Si \rightarrow CH_2 = CHSiHCl_2 + CH_2 = CHSiH_2Cl + 2C. \quad (4)$$

Реакция идет в сторону преимущественного образования винилсилантрихлорида и дивинилсиландихлорида с выходом до 35% от теоретического. В качестве побочных нежелательных процессов следует отметить образование четыреххлористого кремния и значительное углеобразование, приводящие к большим потерям хлорвинила. Реакция идет с выделением большого количества тепла и протекает неравномерно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В железную трубку диаметром 50 мм и длиной 1000 мм, снабженную двумя металлическими трубками для термометра и проволочной мешалки, загружалось 1,5 кг меднокремневого сплава состава 20 : 80% в виде кусочков размером 10—15 мм. Трубка со сплавом помещалась в трубчатую муфельную печь с электрообогревом и нагревалась до 350—400°. Для просушивания контактной массы в течение 50 мин. при этой температуре пропускался сухой азот со скоростью 1,0 л/мин. После продувания азотом пропускался хлористый винил со скоростью 0,1 л/мин. По мере ведения синтеза наблюдалось неравномерное распределение температур в контактной массе ввиду сильного экзотермического эффекта реакции, что приводило к коксованию в отдельных местах реакционной трубки. Для устранения излишнего коксования требовалось перемешивание. Реакция проводилась в течение 80 час. и было пропущено 480 л хлористого винила. Собрано 750 г продуктов синтеза с содержанием хлор-иона 70,5—71,0%, которые состояли до 45—48% из винилсилантрихлорида и дивинилсиландихлорида. При фракционировании сырых продуктов синтеза на двухметровой колонке диаметром 18 мм с фарфоровой насадкой были получены основные фракции:

Фр. I, т. кип. 56—60°, выход 30,5%
Фр. II, т. кип. 90—94°, выход 32,5%
Фр. III, т. кип. 116—120°, выход 9,3%

Фракция II с т. кип 90—94° повторно фракционировалась и была выделена фракция с т. кип. 92,5—94,0° (752 мм); d_4^{20} 1,2650, которая имела следующие данные:

Найдено %: Si 17,60; Cl 65,03
$C_2H_3SiCl_3$. Вычислено %: Si 17,37; Cl 65,89

Молекулярный вес, определенный криоскопически в бензоле, был 162,73; вычисленный для $C_2H_3SiCl_3$ 161,58. Указанные данные соответствуют винилсилантрихлориду [7]. Выход винилсилантрихлорида составляет 20,3% от теоретического, считая на взятый хлористый винил.

Фракция III с т. кип. 116—120° повторно фракционировалась и была выделена фракция с т. кип. 118—119° (754 мм): d_4^{20} 1,0813, которая имела следующие данные:

Найдено %: Si 17,83; Cl 47,00
$C_4H_6SiCl_2$. Вычислено %: Si 18,34; Cl 46,30

Как следует из указанных данных, фракция с т. кип. 118. 119° представляет собой в основной части дивинилсиландихлорид [7], свойства и выход которого нами изучаются.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
12.IX.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов и И. Каменская, ЖОХ 8, вып. 10, 969—71 (1938).
2. С. Н. Ушаков и А. М. Итенберг, ЖОХ 7, вып. 19, 2495—2498 (1937).
3. Б. И. Яковлев, ЖОХ 19, вып. 10, 1969 (1949).
4. Б. И. Яковлев, ЖОХ 22, 1464 (1952).
5. D. T. Hurd, J. Am. Chem. Soc. 67, 1813—1814 (1945).
6. R. F. Scott, K. Frisch, J. Am. Chem. Soc. 73, 2599 (1951).
7. К. А. Андрианов, М. В. Соболевский, Высокомолекулярные кремнийорганические соединения, Оборонгиз, М., 1949, стр. 93.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 1

ДИСКУССИИ

Н. В. АГЕЕВ

К ВОПРОСУ ОБ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В КРИСТАЛЛАХ *

Огромное значение развития теории строения веществ для современной науки н вызывает сомнений. Разработка теории строения веществ возможна при условии н копления экспериментальных фактов, на базе которых могут быть развиты основн положения теории. Созданные теоретические положения требуют в то же время опы ной проверки и подтверждения.

Из сказанного видно первостепенное значение развития экспериментальных м тодов определения природы химической связи в кристаллических веществах. Оди из таких методов является определение электронной плотности. Казалось бы, эт метод должен был привлечь к себе внимание специалистов и подвергнуться детальн разработке с целью использования его для решения задачи о характере химическ связи в кристаллических веществах. Однако в действительности за последнее вре этот метод незаслуженно подвергся нападкам, без должного критического его рассм трения.

История вопроса

Остановлюсь кратко на истории вопроса об экспериментальном определении эл тронной плотности. Впервые этот метод был предложен Брэггом [1] в 1915 г. для реш ния вопросов чисто структурного характера — определения центров тяжести атом в решетке, которые соответствуют максимумам электронной плотности. Использов ние этого метода для структурных целей получило в настоящее время широкое р пространение. Дальнейшее развитие этот метод получил в работах Дюана [2], котор в 1925 г. значительно упростил применение рядов Фурье для вычисления электронн плотности.

Первые экспериментальные работы по определению электронной плотности бы проведены Хэвингхорстом [3] в 1925—1927 гг. для кристаллов хлористого натри фтористых натрия и лития. В дальнейшем этот метод применялся Волланом [4] в 193 для окиси магния и Гриммом, Бриллем, Германом и Петерсом [5] в 1938—1944 гг. п изучении хлористого натрия, алмаза, уротропина, магния и алюминия.

В Советском Союзе впервые работы по определению электронной плотности бы начаты в 1940 г. Брегером и Ждановым [6] в связи с определением характера хими ской связи в графите и нитриде бора. В течение 1945—1952 гг. была проведена систе тическая работа Агеевым, Гусевой и Агеевой [7—12] по определению электрон плотности алюминия, меди, никеля, соединений NiAl и Mg_2Si. Наконец, в 1948 г. Кр кой и Ровинским [13] получены данные для меди.

Метод определения электронной плотности

Прежде чем перейти к рассмотрению критических замечаний, появившихся в п следнее время (1951—1952 гг.) в адрес моих работ, я должен остановиться на сущно применяемого метода определения электронной плотности. Весь комплекс работ определению электронной плотности делится на две части: 1) определение эксперим тальной величины атомного фактора рассеяния рентгеновских лучей (f кривой) на нованни изучения интенсивности отраженных рентгеновских лучей и 2) расчет расп деления электронной плотности в различных направлениях решетки кристалла тр ным рядом Фурье, для которого коэффициентами являются величины атомного факт рассеяния.

Определение f-кривой. Наиболее трудоемкой частью исследования является экс риментальная часть, требующая ряда тщательно проведенных опытов, накоплен большого экспериментального материала и весьма тщательной его обработки и крити ской оценки. Следующие два условия должны быть выполнены с точки зрения возмо ности применения экспериментальной f-кривой для расчета электронной плотнос Во-первых, должна быть обеспечена достаточная точность определения отдельн

* Доклад на секции физико-химического анализа Института общей и неорга ческой химии им. Н. С. Курнакова АН СССР, 22. IV. 1953, Москва.

f-значений, от которой в основном зависит точность кривой распределения электронной плотности. Эта точность определяется рядом экспериментальных условий, которые хорошо известны. Получение f-кривых в отношении методики работы и влияния различных факторов на погрешности определения разработано рядом авторов.

В наших исследованиях мы использовали фотографический метод определения интенсивности рентгеновских лучей, который применялся нами ранее при изучении явления упорядочения в твердых растворах, а также рядом авторов при определении f-кривых. В работах Гримма, Брилля, Германа и Петерса [5] применялся ионизационный метод измерения интенсивностей. Для определения интенсивностей при построении f-кривых оба метода — и фотографический и ионизационный — имеют практически равноценное значение. До настоящего времени никаких затруднений в отношении точного измерения интенсивностей любым из указанных методов не отмечалось и погрешность измерения при пользовании этими методами достаточно мала, чтобы можно было ею пренебречь, принимая во внимание, что другого рода погрешности имеют, несомненно, большее значение при определении f-кривых.

При измерении интенсивности рентгеновских лучей имеет значение выбор формы и состояния образца исследуемого материала. Образец изучаемого материала нами брался поликристаллическим, так как при достаточно мелких кристаллах можно полностью устранить экстинкцию, трудно учитываемую в крупных кристаллах. Экстинкция практически полностью отсутствует для алюминия и других исследованных веществ при условии, если кристаллики имеют величину порядка 10^{-5} см. Получение таких образцов представляет значительные трудности. Нами применялось три способа получения необходимых образцов: 1) пластинки алюминия и меди получались методом конденсации металла испарением в высоком вакууме; 2) порошок никеля получался восстановлением окиси никеля водородом; 3) порошки соединений NiAl и Mg_2Si приготовлялись растиранием в агатовой ступке. Во всех случаях порошки просеивались через сито в 200 ниток на дюйм и отмучивались в толуоле. Величина частиц порошка определялась на измерительном микроскопе и достигала порядка $3-6 \cdot 10^{-4}$ см. Снятие контрольных рентгенограмм после соответствующей термической обработки позволяло во всех случаях получить указания на отсутствие напряжений и на наличие необходимой величины зерна в исследуемых веществах. Приготовление качественного образца является наиболее ответственной и трудной частью задачи по определению f-кривой.

Для съемки рентгенограмм применялись образцы как плоской, так и цилиндрической формы. Плоская форма образца позволяет относительно просто учесть абсорбционный фактор. Цилиндрические образцы применялись для определения слабых по интенсивности линий с малыми и близкими углами θ и имели диаметр не более 0,2—0,3 мм, что позволяло не учитывать абсорбцию. Съемка рентгенограмм и их проявление производились обычными способами при тщательном соблюдении постоянства условий. Для применявшейся пленки получалась кривая почернения методом марок, при помощи которой и производился подбор экспозиции и условий проявления пленки. Переход от относительных величин атомного фактора рассеяния к абсолютным проводился методом замены в специальной камере со стандартным веществом, которым в большинстве случаев служил алюминий.

Расчет электронной плотности наиболее полный, если число членов ряда будет бесконечно большим. Практически можно ограничиться конечным числом членов ряда, так как экспериментальные данные, полученные с определенной степенью точности, не дают возможности учесть слишком малые амплитуды членов ряда Фурье больших порядков. Следовательно, необходимо суммировать такое число членов ряда, чтобы амплитуды последних из них отвечали точности единственной экспериментально определяемой величины — атомного фактора рассеяния. Величина атомного фактора рассеяния алюминия может быть в настоящее время определена с точностью до $\pm$ 0,05. Число членов ряда должно быть выбрано таким, чтобы коэффициенты последних членов были равны этой величине погрешности. Получающееся число членов ряда Фурье будет зависеть от числа отражений, полученных на рентгенограмме, а последнее зависит от длины волны применяющегося излучения. Для алюминия, например при пользовании излучением FeK_α, возможно получить 64 члена ряда, при CuK_α — 136 членов ряда, при MoK_α — 698 членов. При этом величины атомного фактора рассеяния для последних членов ряда будут равны в случае FeK_α 5,69; CuK_α 3,26; MoK_α 0,85. Следовательно, применение даже жесткого молибденового излучения не может привести к достаточно малым амплитудам последних членов ряда. Ошибка, вносимая в расчет электронной плотности указанным ограничением числа членов ряда, получила название ошибки «обрыва ряда». Она тем больше, чем мягче применяемое излучение, и может вносить значительные искажения в результаты определения электронной плотности.

Расчет электронной плотности. Полученная экспериментально f-кривая дает возможность провести вычисление распределения электронной плотности в кристаллической решетке. Электронная плотность в кристалле является непрерывной периодической функцией пространственных координат и может рассматриваться как функция одной или двух координат, приводящих к одномерному или двухмерному ряду, т. е. к проекции распределения электронной плотности на направление или плоскость кри-

сталлической решетки. Оба эти случая имеют ограниченное применение, так как н всегда можно выбрать такие направления в кристалле, на которые проекции электрон ной плотности не перекрывались бы и в каждой точке проектировались бы только одно именные атомы. Рассматривая электронную плотность как функцию трех координат приходим к трехмерному ряду, характеризующему пространственное распределени электронной плотности. Для вычисления пространственного распределения электрон ной плотности применяется тройной ряд Фурье следующего вида:

$$\rho_{xyz} = \sum_{h}\sum_{k}^{+\infty}_{-\infty}\sum_{l} A_{hkl}\cdot\cos 2\pi\left(h\frac{x}{a_1} + k\frac{y}{a_2} + l\frac{z}{a_3}\right),$$

где hkl — числовые индексы от $+\infty$ до $-\infty$; a — постоянная решетки; A — коэф фициент ряда Фурье, равный $A_{hkl} = \frac{1}{V}\cdot f_{hkl}$, где V — объем элементарной ячейки f — атомный фактор рассеяния, определяемый по экспериментально определенной f-кри вой. Нулевой член разложения вычисляется из условия $f_0 = z$, где z — полное числ электронов атома. Единственным затруднением при расчете электронной плотност является ошибка «обрыва ряда», которая, как уже было указано, не может быть устра нена экспериментальными приемами и может быть устранена только при помощи рас четных приемов.

Одним из приемов является удлинение экспериментально полученной f-криво в сторону больших значений $\sin\theta/\lambda$ по методу экстраполяции, предложенному Фрома ном. Этот прием нельзя считать достаточно надежным, так как кривая продолжаетс за пределы экспериментально полученных величин f и не может быть экспериментальн проверена; кроме того, удлинение f-кривой приводит к значительному увеличени числа членов ряда Фурье, что затрудняет практическую работу по суммированию их.

Второй способ был предложен Гриммом, Бриллем, Германом и Петерсом [5] по названием «расчетная температура» и сводится к математической обработке амплиту ряда Фурье, понижающей их значение так, чтобы величина последних из них была н выше погрешности экспериментально определенной величины атомного фактора рас сеяния. Математическая обработка сводится к умножению величин атомного фактор рассеяния на температурный множитель, приводящий f-кривую к определенной «рас четной температуре». Вносимая этим способом погрешность в определение электрон ной плотности может быть определена только расчетным путем. Такого рода расчет были сделаны Германом [5] в 1940 г., Крицкой и Ровинским [13] в 1948 г. и Агеевым и Агеевой [8] в 1948 г.

Наконец, необходимо указать на предложенный в 1948 г. Крицкой и Ровински [13] смешанный способ, в котором, с одной стороны, f-кривая несколько удлиняетс расчетным путем по способу Хартри и, с другой стороны, эта смешанная эксперимен тально-теоретическая кривая приводится к расчетной температуре по методу Гримм с сотрудниками [5]. Этот смешанный способ имеет все погрешности обоих ранее рас смотренных способов и не имеет никаких преимуществ по сравнению с ними.

Значение полученных результатов

Наибольший интерес и значение имеют не те результаты, полученные при экспе риментальном изучении электронной плотности, которые подтверждают то, что был известно и до применения этого метода исследования химической связи, а те, которы дают новые факты, ранее неизвестные; к этим фактам относятся:

1. Наличие «мостиков» электронной плотности (гомеополярная связь), связываю щих атомы хлора в ионных решетках типа хлористого натрия.
2. Наличие «мостиков» электронной плотности в решетке типа алмаза с напра вленными гомеополярными связями в направлении кратчайшего расстояния межд атомами (направление 110).
3. Наличие «мостиков» между отдельными молекулами в решетках молекуляр ного типа органических соединений (уротропины, щавелевая кислота).
4. Определение положения водородных атомов в решетке органических соедине ний (уротропин).
5. Наличие неравномерного распределения электронов и «мостиков» в решетк металлов (магний, медь, никель).
6. Наличие неполной ионизации атомов в решетке металлов (алюминий).
7. Наличие «мостиков» электронной плотности различной высоты между различ ными атомами в сложных решетках металлических соединений (NiAl, Mg_2Si), хара теризующих силу химической связи.
8. Наличие асимметричной деформации электронного облака атома в решетк металлического соединения (Mg_2Si).

Указанные факты представляют несомненный интерес для развития теории строе ния веществ и позволяют сделать ряд общих выводов.

Кристаллические структуры даже наиболее простых веществ являются сложным в отношении характера химической связи, и предельные типы химической связи редк

осуществляются в кристаллах. Распределение электронной плотности указывает на сложный характер химической связи в простых веществах (хлористый натрий, магний, медь, никель). Во всех случаях сложной химической связи в кристалле ее нельзя рассматривать как простую сумму элементарных типов химической связи. Распределение электронной плотности в кристаллах позволяет построить модель непрерывного изменения валентного состояния атомов в решетке кристаллов.

Ответ на критические замечания

Первые критические замечания в отношении метода определения электронной плотности при помощи рядов Фурье сделаны Конобеевским [14] в 1951 г. Замечания эти сводились к следующему:

1. «Практическая необходимость преждевременного обрыва ряда, вызванная ограниченностью рентгендиффракционного спектра при слабом его затухании, привела к идее введения в ряд искусственного затухающего (с увеличением H) множителя, что равнозначно введению некоторой неопределенности в положение диффракционных центров [7—9,5]. Это, повидимому, столь сильно искажает действительное распределение [3, 13], что метод становится сомнительным».

2. «Однако если бы даже суммирование и можно было бы осуществить вполне корректно, то все же полученный результат сам по себе не может удовлетворить, так как для того, чтобы извлечь из него какой-нибудь вывод, имеющий физическое значение, нужно все же тем или иным способом из полученного распределения выделить отдельные атомы. Каких-нибудь теоретически обоснованных правил для этого приема не существует».

Неоднократно сомнения в отношении метода электронной плотности высказывал Бокий [15] в такой форме: «до сих пор нет еще прямых и достаточно точных методов для исследования распределения электронной плотности во внешних частях молекул и есть прямой и достаточно точный метод для определения положения атомов в молекулах».

Наконец, в 1951 г. появилась статья Сноу [16], в которой критически рассматриваются шесть моих с сотрудниками работ по определению электронной плотности и развиваются следующие положения:

1. «Ввиду чрезвычайно большого искусственного температурного фактора, примененного Агеевым и Агеевой, весьма возможно, что электронная плотность наружных электронов повышается несколько и поэтому в точке посредине между ближайшими соседями, даже для действительно сферически симметричных атомов, будет наблюдаться увеличение электронной плотности, которое может рассматриваться как относящееся к мостикам связи, но которая в действительности вызывается суммированием перекрывающихся распределений плотностей наружных электронов сферических атомов» и далее: «найденные мостики» могут быть, следовательно, полностью отнесены к методу вычисления, примененному Агеевым».

2. «Кажется слишком оптимистичным придавать какое-либо доверие разнице в электронной плотности в 0,04 A^{-3} или предполагать что, что либо ценное можно сказать относительно валентности металлического алюминия вне зависимости от математического способа обработки данных».

3. «Агеев и соавторы при работе с медью, никелем и NiAl выбрали особенно неблагоприятное излучение, так как дисперсионная поправка для употребляющегося длинноволнового излучения велика и неопределенность в этих поправках достаточно большая, чтобы легко маскировать малые разности в интенсивности отражений низких порядков, относящихся к наружным распределениям электронов».

В 1952 г. Конобеевский [17] в своем докладе на совещании по теории металлических сплавов указывал:

1. «Было предложено введение в ряд затухающего множителя, что равнозначно введению некоторой, во многих случаях, весьма значительной условной температуры. Этот прием не только позволяет обойтись сравнительно небольшим числом интерференций, но и избавляет от расчетных ошибок, связанных с появлением «волн обрыва». Однако неясно, не затушевываются ли вместе с тем и существенные отличия того распределения, которое анализируется. Следует еще указать, что тонкие различия в кривых электронного распределения, передающие различные особенности химических связей, обнаруживаются в виде еще более тонких вариаций структурных амплитуд. Это требует весьма тщательного промера рентгеновских интерференций, а также учета всех факторов, могущих влиять на интенсивность (экстинкция, абсорбция и т. д.)».

2. «Трудности возникают также при интерпретации полученных проекций или сечений электронной плотности. Так, Н. В. Агеев трактует увеличение плотности между двумя соседними атомами металлического кристалла как наличие особых электронных «мостиков», указывающих на появление особенно сильных направленных связей. Однако это можно представить и как простое наложение двух электронных облаков соседних атомов».

3. «Весьма сомнителен прием, посредством которого подсчитывают число свободных электронов в кристалле» и далее: «Прием этот совершенно произволен, и потому многие результаты, полученные при его помощи, как мы далее покажем, неверны».

Все указанные критические замечания можно свести к следующим:

1. Влияние температурной поправки на получаемую картину распределения элек тронной плотности, в том числе и на «мостики».

2. Интерпретация наблюдающихся «мостиков» повышенной электронной пло ности.

3. О возможности определения степени ионизации атомов в кристаллах металлс на основании картины распределения электронной плотности.

4. Экспериментальные условия и вызываемые ими погрешности.

Ответим на поставленные вопросы:

1. Влияние температурной поправки на получаемую картину распреления элен тронной плотности было рассмотрено нами на примере алюминия. Проведенные ра четы показали, что температурная поправка в основном влияет на положение макс мума электронной плотности в точке, отвечающей узлу кристаллической решетк Изменения электронной плотности полностью отсутствуют в точках, достаточно д леко отстоящих от узла решетки, т. е. лежащих в межионном пространстве. Исключ нием являются только величины электронной плотности, рассчитанные без введени «расчетной температуры» или при малой ее величине, где сказывается обрыв ряд Уже с «расчетной температуры» в 500° в межионном пространстве, где расположен интересующие нас валентные электроны, распределение электронной плотности н изменяется.

Проведенные нами расчеты для алюминия, опубликованные в 1948 г., убедили н в возможности пользоваться «расчетной температурой» для уничтожения ошибки о рыва ряда. В последующих наших работах по определению электронной плотнос мы не приводили подробных расчетов для обоснования применяемого метода расчё ной температуры, считая что он сомнений не вызывает, исходя из результатов, пол ченных для алюминия. Так как высказываются сомнения в возможности пользовани этим методом без внесения искажений в результаты по распределению электронно плотности, то придется рассмотреть более детально влияние расчетной температуры Посмотрим, какие же доказательства приводятся для подтверждения мнения о н возможности пользования расчетной температурой без внесения искажений в резул тат расчета электронной плотности.

Конобеевский указывает, что расчетная температура, возможно, затушевыва существенные различия распределения, которые анализируются, т. е. распределени электронной плотности. В подтверждение своих слоев Конобеевский ссылается на р боту Крицкой и Ровинского [13], которые приходят к выводу, что «расчетная темп ратура» вносит заметные искажения в результаты определения электронной плотн сти. Между тем, эта работа имеет слишком значительные недостатки для того чтоб считать, что вывод авторов заслуживает внимания.

Прежде всего авторы делают неправильное заключение, что совпадение экспер ментальных величин атомного фактора рассеяния с теоретической кривой, рассчита ной по Хартри, является критерием правильности опытных данных. Такое совпад ние хотя и представляет интерес, но не может подтверждать надежности и точнос данных, полученных опытным путем. Следовательно, ошибочным является и удлин ние экспериментальной f-кривой за счет теоретически рассчитанных величин атомно фактора по Хартри. Этот прием ничем обосновать нельзя, так же как и нельзя опред лить ошибку, вносимую при этом методе обработки результатов опыта. Такая пол опытная. полутеоретическая кривая не может дать действительной картины распред ления электронной плотности. Теоретическая кривая атомного фактора, по Хартр получается, исходя из определенного заданного электронного распределения; ест ственно, при обратном подсчете по этой кривой электронного распределения долж быть получена первоначальная, заданная картина распределения. Порочность тако метода соединения экспериментальных и теоретических кривых очевидна из сказа ного. Распределение электронной плотности, полученное из такой «смешанной» кр вой, должно также дать смешанную картину, которая не будет отвечать теоретич ским предположениям и не может считаться результатом опытных данных, а скор является искажением как того, так и другого.

При интерпретации полученных ими результатов Крицкая и Ровинский [13] д лают предположение об одновалентном состоянии атома в кристалле меди. На основ нии этого необоснованного предположения, проводя расчеты и не получая подтвержд ния своих предположений, делают вывод о наличии искажений за счет температу ного множителя. Более того, авторы считают, что таким способом они определяют иск жения количественно и на основании этого вводят поправки.

Наконец, расчет электронной плотности проводится авторами с точностью третьего знака после запятой, что значительно превосходит возможную точность опр деления f-кривой, от точности определения которой зависит и точность вычислен электронной плотности. Точность определения f-кривой алюминия в настоящее вре равна $\pm$ 0,05; для меди точность еще меньше. С такой же точностью можно подсчита и электронную плотность. Следовательно, расчет электронной плотности до третье знака после запятой не может быть оправдан.

Из изложенного видим, что данные работы Крицкой и Ровинского [13] надо пр нимать с большой осторожностью, еще с большей—их выводы, хотя из их данных видн что на достаточно большом удалении от центра иона электронная плотность в предел погрешности опыта не изменяется в зависимости от «расчетной температуры». Таки

образом, сомнения Конобеевского [18, 14, 17] мало обоснованы и находятся в противоречии с экспериментальными данными и выводами из них.

Перейдем к рассмотрению обоснований Сноу [16], выдвинутых в подтверждение высказанного им мнения о недопустимости пользования «расчетной температурой». Сноу считает, что обнаруженные нами мостики повышенной электронной плотности могут быть полностью отнесены к методу расчета, примененному нами. По его мнению, «расчетная температура» повышает электронную плотность в точке посредине между ближайшими соседними атомами и в результате суммирования перекрывающихся распределений плотностей электронов сферических атомов вызывает кажущееся образование мостика связи. Для доказательства своей точки зрения Сноу приводит простые вычисления. Он берет распределение электронной плотности для сферических атомов, считая за таковые расположенные на больших расстояниях в решетке. Сдвигает их на расстояния, отвечающие расположению более близких в решетке атомов, суммирует в отдельных точках электронную плотность и, получив величины, совпадающие с определенными нами экспериментально, приходит к выводу, что мостики есть результат метода вычисления. Такого рода доказательства не выдерживают критики. Прежде всего Сноу, применяя такого рода способ подсчетов, утверждает, сознательно или бессознательно не знаю, что: 1) атомы имеют сферическую симметрию; 2) атомы остаются неизменными в отношении распределения электронной плотности при вхождении их в кристаллическую решетку; 3) распределение электронной плотности атома не зависит от его расположения в решетке; 4) электронная плотность в кристаллической решетке есть результат простого суммирования электронных плотностей отдельных атомов.

Все четыре утверждения являются неверными. Современная наука не знает таких атомов. Современная наука учит нас, что атом изменяем, что состояние его зависит от окружающих условий (в том числе и от положения в решетке) и сферическая симметрия атома только частный случай его формы, зависящей от среды. Кристалл нельзя считать простой суммой составляющих атомов. Нельзя рассматривать отдельный атом в кристалле и изучать его вне зависимости от условий его существования. так же как нельзя и сложить отдельные атомы, считая, что простая сумма их есть кристаллическая решетка. В действительности атомы, образуя решетку кристалла, изменяются. Взаимодействуя, они переходят в другие состояния, изменяют свою форму. Кристаллическая решетка образуется как результат борьбы двух тенденций — притягивания и отталкивания электронных облаков атомов. В зависимости от силы и характера взаимодействующих атомов проявляется тот или другой характер химической связи.

2. Перейдем к вопросу об интерпретации наблюдающихся «мостиков» повышенной электронной плотности. Для того чтобы правильно объяснить «мостики» повышенной электронной плотности, надо установить правильные исходные положения. Как уже было указано выше, правильным будет рассматривать кристалл как единое целое, а не как простую сумму атомов. Атом в кристалле должен рассматриваться в измененном состоянии под влиянием окружающих условий. Характер взаимодействия атомов определяется результатом борьбы двух тенденций — притягивания и отталкивания электронов.

С точки зрения высказанных положений определение электронной плотности является хорошим экспериментальным методом. При применении этого метода не приходится исходить из каких-либо предположений о форме атома, о его состоянии, о характере его взаимодействия. Путем измерения интенсивности рассеянных рентгеновских лучей кристаллом, рассеяние которых происходит электронами атомов, можно определить кривую распределения электронной плотности в любых направлениях кристалла. Полученная кривая электронной плотности может рассматриваться как кривая вероятности нахождения электрона в том или другом месте кристаллической решетки. Таким образом, метод этот действительно принимает кристалл и распределение в нем электронов как единое целое, не выделяет отдельных атомов, а дает только кривую вероятности нахождения электронов атомов, составляющих кристаллическую решетку; дает топографическую картину распределения электронной плотности, обнаруживая места повышенной и пониженной электронной плотности.

Только так и можно интерпретировать полученную картину распределения электронной плотности: она получена прямым экспериментальным путем и изображает картину действительного (вероятности) распределения электронов в кристаллической решетке, существующую вне зависимости от каких-либо допущений и гипотез о форме, состоянии атомов и т. п. Следовательно, в соответствии с современными представлениями о химической связи, направление между атомами с более высокой электронной плотностью (мостики) отвечает большей силе связи. Рассмотрение мест с повышенной электронной плотностью, как результат простого наложения (суммирования) электронных плотностей, приводит к необходимости считать атом неизменяемым, сферическим и противоречит современным научным представлениям.

3. В отношении возможности определения степени ионизации атома на основании изучения электронной плотности имеются два возражения.

Конобеевский [17] считает, что прием, посредством которого подсчитана нами степень ионизации атомов алюминия, является сомнительным и произвольным. Прием. примененный нами, конечно, обладает известной долей условности, но применение его

вполне обосновано и, более того, такого рода прием очень часто применяется для вс
кого рода подсчетов в кристаллохимии. Так, подсчет и оперирование атомными ради
сами также условно, но никто не будет утверждать, что это сомнительный или прои
вольный прием. Условность приема в том, что имеются затруднения в точном отдел
нии пространства, занятого ионами, от такового, занятого электронами проводимост
Граница между ионами и электронами проводимости, конечно, условна, как показ
вают все наши работы по определению электронной плотности, но ошибка, вносим
в проведенный расчет неточностью в определении указанной границы, не влияет
окончательный результат, как показали наши расчеты. Нельзя, конечно, придава
абсолютного значения полученным величинам. Можно, однако, утверждать, что ст
пень ионизации атома алюминия, находящегося в кристаллической решетке, непо
ная.

Сноу [16] считает слишком оптимистичным придавать значение разнице в электро
ной плотности в 0,04 эл/А^3 и делать из этого выводы. Как указано в нашей работ
точность определения электронной плотности алюминия равна $\pm$ 0,05 эл/А^3, поэто
видно, что величина 0,04 эл/А^3 лежит за пределами точности эксперимента. Совершен
иначе обстоит дело при проведенном нами расчете, где использованы не отдельные опр
деления электронной плотности, а целая кривая из 9 определений и ни одно из них
выходит за пределы 0,16—0,24 эл/А^3, а в среднем дает величину 0,20 эл/А^3. В эт
результате сомневаться уже нет оснований.

В отношении того, что теоретически рассчитанные кривые атомного фактора д
различно ионизованного алюминия не различаются, то в этом случае Сноу не считает
с тем, что теоретические кривые построены при вполне определенных допущениях и
могут являться проверкой экспериментальных f-кривых. В отношении влияния в
лентных электронов на f-кривую можно указать, что это влияние тем больше, ч
меньше $\sin\theta/\lambda$, и постепенно убывает с возрастанием последней величины. По наш
данным, это влияние заметно до $\sin\theta/\lambda = 0{,}44$, т. е. для отражений 111, 002, 022, 11
222, а не только для 111, как утверждает Сноу.

В заключение этого раздела я должен указать, что полученный результат о ст
пени ионизации атома алюминия нельзя рассматривать как количественный, а толь
как качественный. В этом смысле можно настаивать на его достоверности в отношен
утверждения о неполной ионизации атома алюминия в кристалле. Так это было изл
жено в нашей работе и только так полученные данные можно интерпретировать.

4. Сноу [16] указывает, что нами выбрано неблагоприятное излучение, требующ
большой дисперсионной поправки, которая может маскировать малые разности инте
сивности. Он критикует примененную нами теоретически вычисленную поправку,
Хенлю, отдавая предпочтение экспериментально определенной величине поправ
(Бриндлей и Ридлей), забывая при этом указать, что экспериментально определенн
различными авторами поправки колеблются в таких пределах, что исключают во
можность пользования ими.

Метод проб Конобеевского и Мамедова

В статье «Исследование структуры атомов в кристаллах методом проб» Конобе
ский [14] указывает: «...мало целесообразно искать действительное радиальное р
пределение электронной плотности в атоме (как свободном, так и тем более нахо
щемся в кристалле), исходя из непосредственного промера диффракционного спект
и переходя от него к пространству атома. Более оправданным является метод пр
заключающийся в теоретическом построении функции $\rho(R)$, вычислением диффр
ционного спектра $F(H)$ и сравнении последнего с опытом. Этот метод проб можно
комендовать еще и потому, что он, как мы увидим дальше, позволяет исследов
функцию $\rho(R)$, так сказать, «по частям». Для этого распределения в атоме мож
выразить вначале в довольно общей форме, посредством введения нескольких па
метров, причем, конечно, должны быть использованы условия симметрии. При пе
ходе к функции $F(H)$ последняя оказывается зависящей от тех же параметров. Одна
для определения последних нет необходимости точно знать ход всей функции $F($
а достаточно воспользоваться всего немногими точками ее, сравнив между собой отде
ные интерференции».

Из сказанного видно, что Конобеевский считает метод проб наиболее совершенн
способом решения вопроса о структуре атомов в кристаллах. Однако метод проб п
менялся и ранее достаточно часто для решения различных вопросов. Так, при опре
лении кристаллической структуры задается расположение атомов, производится р
чет интенсивностей рассеянных этой структурой рентгеновских лучей и сравнивае
с опытными данными. Но этот метод проб применялся в том случае, если прямого
тода нет. Во всяком случае назвать его наиболее совершенным нельзя. Более сов
шенны методы объективные, прямые — как метод рядов Фурье, которые появил
в последнее время и дают возможность получить объективную картину расположен
атомов и их строения без каких-либо предварительных предположений о характ
этой картины. Второе преимущество, указанное Конобеевским в отношении мет
проб, также является скорей недостатком метода, чем его достоинством. Во всех с
чаях исследовательской работы отдельные измерения не могут считаться за бо
надежные по сравнению с получением ряда функциональных данных. В последнем с

чае случайная погрешность в измерении какой-либо величины всегда может быть легко замечена выпадением этой величины из общего ряда величин. При единичном измерении такого рода контроль отсутствует. Исследование «по частям» немногих точек отдельных интерференций является недостатком метода проб.

Полученный Конобеевским и Мамедовым [19] результат исследования алюминия также говорит против метода проб. По данным указанных авторов электроны атома алюминия в кристалле стремятся выйти из направления [111], а также [110] и перейти в направление [100], т. е. стремятся заполнить структурно наиболее свободные места (октаэдрические поры) гранецентрированной решетки. Следовательно, «мостики» направлены не по линии ближайшего соседства [110], а по направлению [100]. Наука об атомном взаимодействии учит нас, что атомы, взаимодействуя, приближаются друг к другу. При этом чем сильнее взаимодействие, тем меньше расстояние и тем больше электронная плотность между ними. По данным Конобеевского и Мамедова наибольшая электронная плотность (мостик) расположена в направлении [100], а кратчайшее расстояние, как известно, отвечает направлению [110]. Далее, направления [100] и [111] решетки алюминия оба проходят через октаэдрические пустоты и совершенно непонятно, как электроны, заполняя «структурно наиболее свободные места», в то же время уходят из направления [111] и переходят в [100].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Заканчивая, надо отметить, что метод определения электронной плотности для решения вопроса о природе химической связи является одним из прямых методов исследования этой проблемы. Он заслуживает большого внимания со стороны исследователей, работающих в области изучения химической связи.

Взгляды, которые в последнее время высказывались за рубежом (Сноу) и у нас (Конобеевский, Бокий) в отношении недостатков метода электронной плотности, являются ошибочными и противоречащими опытным данным и выводам из них.

Примечание. Взгляды Бокия не рассмотрены мною, так как его выступления состоят из нескольких слов, выражающих сомнения в отношении метода электронной плотности, без какого-либо обоснования своего мнения.

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии наук СССР

Поступило 27.IV.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Bragg, Phil. Trans. Roy. Soc. 215, 253 (1915).
2. W. Duane, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 11, 489 (1925).
3. R. J. Havighurst, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 11, 502, 507 (1925); Phys. Rev., 29, 11, № 1 (1927).
4. E. O. Wollan, Phys. Rev. 35, 11, 1019 (1930).
5. H. G. Grimm, R. Brill, C. Hermann, Cl. Peters, Naturwiss. 26, 29, 479 (1938); Ann. Phys. 34, (5), 393 (1939); C. Hermann. Z. Elektrochem. 46, № 8, 425 (1940); Cl. Peters. Z. Elektrochem. 46, № 8, 436 (1940); A. Sommerfeld, Naturwiss. 28, № 50, 769 (1940); R. Brill, C. Hermann, Cl. Peters, Naturwiss. 32 (1/4), 33 (1944).
6. А. Х. Брегер и Г. С. Жданов, ДАН 28, № 1, 630 (1940).
7. Н. В. Агеев и Л. Н. Гусева, Изв. АН СССР, ОХН 1945, № 4, 289.
8. Н. В. Агеев и Д. Л. Агеева, Изв. АН СССР, ОХН 1948, № 1, 17.
9. Н. В. Агеев и Д. Л. Агеева, Изв. АН СССР, ОХН 1948, № 3, 273.
10. Н. В. Агеев и Л. Н. Гусева, Изв. АН СССР, ОХН 1948, № 5, 470.
11. Н. В. Агеев и Л. Н. Гусева. Изв. АН СССР, ОХН 1949, № 3, 225.
12. Н. В. Агеев и Л. Н. Гусева, Изв. АН СССР, ОХН 1952, № 1, 31.
13. В. К. Крицкая и Б. М. Ровинский, ЖЭТФ 18, № 9, 785 (1948).
14. С. Т. Конобеевский, Усп. физ. наук 44, № 1, 21 (1951).
15. Г. Б. Бокий, Состояние теории химического строения в органической химии. Стенографический отчет, Изд. АН СССР, 1951, стр. 383.
16. A. I. Snow, J. Chem. Phys. 19, № 9 (1951); Acta Cryst. 4, 481 (1951).
17. С. Т. Конобеевский, Доклады на совещании по теории металлических сплавов, 1952, стр. 60.
18. С. Т. Конобеевский, Изв. Сектора физ.-хим. анализа 19, 19 (1949).
19. К. П. Мамедов, Автореферат диссертации, М. 1950.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 1

ХРОНИКА

ВЫБОРЫ В АКАДЕМИИ НАУК СССР АКАДЕМИКОВ И ЧЛЕНОВ-КОРРЕСПОНДЕНТОВ

19—20 октября 1953 г. состоялись заседания Отделения химических наук Академии наук СССР, на которых были избраны кандидаты в академики и члены-корреспонденты АН СССР.

Общее собрание Академии наук СССР 23 октября 1953 г. избрало тайным голосованием по химическим наукам академиками: Б. А. Арбузова, В. А. Каргина, В. Н. Кондратьева, И. Л. Кнунянца и И. Н. Назарова и утвердило избранных Отделением членов-корреспондентов: О. А. Алекина, И. П. Алимарина, К. А. Андрианова, Я. И. Герасимова, Н. М. Жаворонкова, М. И. Кабачника, В. В. Коршака, Д. Н. Курсанова, П. А. Мошкина, Б. П. Никольского, А. В. Новоселову, И. В. Петрянова-Соколова, Н. К. Пшеницына, А. П. Терентьева, К. В. Чмутова, Г. И. Чуфарова, М. М. Шемякина и Н. И. Шуйкина.

На 23 вакансии академиков и членов-корреспондентов по химическим наукам было зарегистрировано 98 кандидатов. Наибольшее число кандидатов зарегистрировано по специальностям: физическая химия (26 кандидатов) и химическая технология (21 кандидат). В процессе подготовки к выборам стало ясно, что перед академиками — членами Отделения — стоит серьезная задача — избрать из большого числа зарегистрированных кандидатов наиболее достойных.

По специальности «органическая химия» изобраны академиками: Борис Александрович Арбузов, являющийся одним из крупнейших химиков-органиков нашей страны, достойный представитель и продолжатель замечательных традиций казанской школы химиков, успешно развивающий и углубляющий идеи А. М. Бутлерова. 25-летняя научная деятельность Б. А. Арбузова охватывает ряд областей органической химии, из которых в первую очередь должны быть отмечены три: изучение химии терпенов, диеновых соединений, и химии и структуры фосфорорганических и других элементоорганических соединений. Наряду с изучением скипидаров и продуктов его переработки Б. А. Арбузов с 1930 г. проводит широкие исследования в области изучения химических превращений терпенов, приведшие в результате многолетней и упорной работы к важным обобщениям и открытиям. Выдающееся теоретическое и практическое значение имели исследования по изучению изомеризации бициклических терпенов в терпены с открытой связью, получившие впоследствии название перегруппировки Б. А. Арбузова.

Б. А. Арбузову удалось установить строение левопирамовой кислоты, имеющей большое практическое значение, т. е. решить задачу, над которой более 100 лет безуспешно трудились крупнейшие химики мира. Блестяще применив реакции диенового синтеза для доказательства строения аллоциомена и левопирамовой кислоты, Б. А. Арбузов внес много нового и ценного и в понимание самого механизма реакций диенового синтеза, исходя из современных представлений электронной теории. На основе диенового синтеза Б. А. Арбузовым получено большое количество различных новых соединений, имеющих практическое значение для парфюмерной и красочной промышленностей (для получения гетероциклических соединений, являющихся производными селенофена и тиофена).

Вторым и основным направлением работ Б. А. Арбузова является изучение методов синтеза, свойств и строения фосфорорганических и других элементоорганических соединений.

Применив классический метод получения фосфиновых кислот акад. А. Е. Арбузова, Б. А. Арбузов синтезировал ряд новых типов фосфиновых кислот, содержащих различные гетероциклические кольца, доказав этим универсальность этого метода и возможность его применения к самым разнообразным типам галоидсодержащих органических соединений.

Ценные результаты были получены Б. А. Арбузовым при применении метода парахор к изучению строения эфиров фосфорной и фосфористой кислот, эфиров фосфиновых и диалкилфосфористых кислот, к изучению строения эфиров муравьиной, орто-угольной и орто-кремневой кислот, а также органических соединений с кольчатым строением, для определения тонкой структуры которых метод парахор был применен

впервые. Не менее интересный и важный материал получен Б. А. Арбузовым при изучении фосфорорганических и других типов соединений при помощи метода измерения дипольных моментов, что позволило сделать ряд выводов в отношении их строения и, прежде всего, расположения аллильных цепей в пространстве и возможности свободного вращения отдельных групп и частей молекул.

Иван Людвигович Кнунянц—один из лучших знатоков химии гетероциклический соединений; особенно важное значение имеют его работы в области пиридиновых производных, где им разработано несколько изящных синтезов (пиридиновые аналоги кетона и гидроль Михлера, получение красителей типа трифенилметанов и др.). В области химии красящих веществ большую ценность имеют работы И. Л. Кнунянца по синтезу карбоцианиновых красителей, нашедших практическое применение. Существенное значение имеют его работы по оригинальному способу синтеза γ-ацетопропилового спирта, необходимого для производства акрихина и плазмохина. Это исследование уже внедрено в промышленность. Работы И. Л. Кнунянца по расщеплению органических окисей привели его вместе с другими достижениями к синтезу этиленфторгидрина, и это дало возможность синтеза многочисленных фторорганических соединений. Аналогичное расщепление тиоокиси этилена послужило материалом для синтеза аминомеркаптоэтиленов, являющихся исходными продуктами для приготовления аналогов некоторых антибиотиков. Несколько обособленными являются исследования И. Л. Кнунянца по расшифровке строения антималярийных препаратов плазмоцида, плазмохина и атебрина и последующее осуществление способов приготовления этих соединений; особенно важно создание так называемой «цепочки» для синтеза плазмохина и акрихина. И. Л. Кнунянц бесспорно является лучшим знатоком в этой области.

В 1946 г. И. Л. Кнунянц был избран в члены-корреспонденты АН СССР. За истекший небольшой срок им опубликовано свыше 25 оригинальных работ. Из этих работ важное значение имеют его исследования по введению фтора в органические соединения, по синтезу алканолфосфинов, по бекмановской перегруппировке таких сложных оксимов, как оксимы ионона, тетралонов и вообще циклических кетонов, по капролактаму, по полимеризации фторолефинов и неустойчивых циклических соединений и по созданию других высокомолекулярных соединений. Очень важны исследования И. Л. Кнунянца по присоединению сероводорода и маркаптанов к олефинам: результаты этих работ имеют большое значение для синтеза многих физиологических и фармакологически активных веществ. Наряду с экспериментальными работами, И. Л. Кнунянц уделяет много внимания изучению теоретической органической химии, в особенности вопросам теории строения.

Третьим академиком по специальности «органическая химия» избран Иван Николаевич Назаров, научная деятельность которого с 1933 по 1953 гг. развивалась в следующих направлениях.

Первая группа работ И. Н. Назарова посвящена исследованию свободных радикалов жирного и жирно-ароматического рядов — так называемых металлкетилов, получаемых действием натрия на разветвленные кетоны типа гексаметилацетона и триметилацетофенона. В результате этих исследований, обнаруживших возможность существования устойчивых радикалов с трехвалентным углеродом, явилась группа работ по изомеризации олефиновых углеводородов с третичными радикалами при их расщеплении, происходящем при сравнительно низких температурах.

Вторая обширная группа работ посвящена химии ацетилена и винилацетилена. Здесь прежде всего следует отметить работы по винилэтинилкарбинолам, простейший представитель которых по методу, предложенному И. Н. Назаровым, получается в заводском масштабе и используется при изготовлении новых клеящих веществ («карбинольный клей» Назарова). Винилэтинилкарбинолы послужили основой для создания новой области в химии непредельных соединений. В качестве важнейших примеров использования винилацетилена для получения новых соединений можно привести: синтез винилизокумаринов, дивинилкетонов, циклизация диенонов в замещенные циклопентеноны. Особенно плодотворной оказалась последняя реакция, открывшая возможность простого получения разнообразнейших моно- и полициклических соединений с пятичленным кольцом.

Третья группа работ И. Н. Назарова посвящена синтезу гетероциклических соединений, содержащих кольца пиперидина, пирона, тиопирана и фурана на основе дивинилкетонов и винилаллилкетонов. Некоторые из них оказались физиологически активными, и дальнейшая работа привела к созданию нового обезболивающего вещества промедола, превосходящего по своему действию морфин и лишенного его токсических свойств. Сейчас промедол производится в промышленном масштабе как лечебный препарат.

Четвертая группа исследований И. Н. Назарова посвящена синтезу полициклических соединений на основе винилацетилена, в том числе соединений, родственных стероидам. Осуществлен полный синтез ряда соединений цис-цис-ряда со скелетом андростана, гомоандростана, эстрана и их гетероциклических аналогов. Этим намечен путь к решению одной из основных проблем современной органической химии — химии стероидных соединений. Этот раздел работ И. Н. Назарова потребовал постановки ряда теоретических исследований, связанных с механизмом диенового синтеза и его стереохимией. В целом работы И. Н. Назарова по своей целеустремленности и размаху пред-

ставляют крупный вклад в современную органическую химию и позволяют считать их автора одним из крупнейших современных химиков-органиков.

По специальности «физическая химия» академиком избран Валентин Алексеевич Каргин, являющийся крупным физико-химиком. Он автор более 120 опубликованных работ по различным областям физической и коллоидной химии. В первые годы научной деятельности им выполнены широкого круга исследования коллоидных систем, приведшие к коренному изменению представлений о природе, стабильности растворов гидрофобных коллоидов. В своих работах В. А. Каргин впервые показал определяющую роль химических явлений для процессов образования и устойчивости растворов гидрофобных коллоидов, что является следствием химического изменения поверхностного слоя коллоидной частицы при реакциях с веществами, растворенными в интермицеллярной жидкости. Эти представления в дальнейшем были с успехом применены В. А. Каргиным при изучении ионного обмена в почвах, для разработки метода крепления водонасыщенных песчаных грунтов и для создания нового метода очистки коллоидных растворов и осадков от электролитов при помощи электродиализа. Два последних метода используются в практике.

В течение последних лет исследования В. А. Каргина направлены главным образом на изучение структуры и свойств высокомолекулярных соединений: целлюлозы, пластических масс, каучуков и белковых веществ. При исследовании растворов высокополимерных веществ В. А. Каргин показал, что их следует рассматривать как термодинамически равновесные системы, а процесс растворения аморфных полимеров — как процесс смешения жидкостей.

На основании структурных исследований В. А. Каргиным, путем совместного применения электронографического и рентгенографического методов исследования, установлено аморфное строение целлюлозы и ряда ее производных, вопреки взглядам зарубежных исследователей. В. А. Каргин с сотрудниками провел широкие исследования механических и термодинамических свойств полимеров; им изучены релаксационные процессы деформации полимеров, даны методы оценки гибкости полимерных молекул, выяснен механизм деформации кристаллических полимеров и выполнен ряд других исследований в области физической химии и полимеров.

В последние годы В. А. Каргин поставил перед собой задачу создания теории, позволяющей осуществлять синтез полимеров с наперед заданными свойствами, и уже получен ряд существенных результатов. В. А. Каргиным развит термомеханический метод исследований, установлено существование трех состояний аморфно-жидких полимеров (стеклообразного, высокоэластического и вязкотекучего); найдена зависимость формы кривой деформация — температура от строения полимера и его молекулярного веса, дан количественный метод оценки гибкости полимеров по их термодинамическим и механическим свойствам, установлены особенности строения полимерных кристаллов, заключающиеся в их дефективности, изучен механизм деформации и показано, что процесс деформации сопровождается своеобразной рекристаллизацией. Разработанная В. А. Каргиным теория используется на практике для синтеза новых полимеров со специальными свойствами.

По специальности «физическая химия» избран академиком Виктор Николаевич Кондратьев, являющийся видным ученым в области химической кинетики, строения вещества, молекулярной спектроскопии, фотохимии и других разделов физики и физической химии. Основные его исследования относятся к учению об элементарных химических процессах и механизме сложных химических превращений. В. Н. Кондратьев — один из основателей современной электронной теории молекул. Сюда относятся в первую очередь его работы по диссоциации азота, брома и паров солей под действием электронов и квантов света, а также исследования по определению теплот диссоциации молекул, по механизму процессов образования молекул из свободных атомов и радикалов. В частности, В. Н. Кондратьев впервые правильно определил теплоту диссоциации молекул кислорода. Следует отметить, что еще в 1924 г. в своей работе В. Н. Кондратьев впервые применил на практике метод масс-спектроскопического анализа для определения продуктов диссоциации паров солей под действием электронного удара.

Уже эти первые работы В. Н. Кондратьева, периода 1924—1934 гг., выдвинули его как одного из ученых в области применения современной физики к химическим проблемам. Дальнейшая работа В. Н. Кондратьева характеризовалась все большей направленностью в сторону химии. Главная линия этих работ была направлена на изучение свойств свободных радикалов и выяснение их роли в химической кинетике.

В. Н. Кондратьев является автором весьма эффективного спектрального метода (метод линейчатого поглощения) идентификации и количественного определения концентраций свободных радикалов. При помощи этого метода он изучил различные свойства свободного гидроксила и обнаружил появление этого радикала во многих реакциях горения, а также выяснил важную роль гидроксила в этих реакциях. В. Н. Кондратьев обнаружил в ходе многих реакций окисления образование других (кроме гидроксила) свободных радикалов, таких, например, как радикалы SO, CS, и количественно изучил кинетику их возникновения и исчезновения.

Дальнейшие исследования привели В. Н. Кондратьева к выводу о наличии в зоне разреженного пламени водорода больших концентраций атомного водорода. Для подтверждения этого вывода им был разработан специальный метод определения



Академик
Б. А. АРБУЗОВ



Академик
И. Л. КНУНЯНЦ



Академик
И. Н. НАЗАРОВ



Академик
В. А. КАРГИН



Академик
В. Н. КОНДРАТЬЕВ

вободных атомов в ходе химических реакций, в котором использовался эффект разогревания поверхности, катализирующей рекомбинацию атомов. Результаты, полученые этим методом, полностью подтвердили выводы теории. В целом работы В. Н. Конратьева являются первым кинетическим исследованием, в котором последовательное зучение отдельных промежуточных веществ и их реакций привело к построению бснованного, проверенного на опыте, механизма сложной реакции. Эти работы оказывают, по какому пути должно вестись исследование других сложных реакций, аправленное к вскрытию их механизмов.

По специальности «органическая химия» членами-корреспондентами избраны: Iартин Израилевич Кабачник — специалист в области элементоорганических гетероциклических соединений и теоретической органической химии. Являясь по сновному профилю органиком-синтетиком, М. И. Кабачник систематически направляет свои исследования также на решение практических задач смежных с органической химией дисциплин — физиологии, биохимии, медицины, сельскохозяйственных аук. Среди научных трудов и изобретений М. И. Кабачника основное место занимают аботы в области органического синтеза. В этой области М. И. Кабачнику принадлеxит открытие новых химических реакций и разработка на их основе новых синтетиеских методов. Так, им предложен способ синтеза β-галоидированных эфиров фосористой кислоты, β-галоидалкилфосфиновых кислот и их разнообразных производых, эфиров винилфосфиновой кислоты. Эти способы основаны на реакции окисей лкиленов с галоидными соединениями трехвалентного фосфора, изученной М. И. Кабачником. Далее, ему принадлежит способ синтеза α-галоидалкилфосфиновых кислот а основе новой реакции альдегидов и кетонов с галоидными соединениями трехвалентого фосфора. В недавнее время М. И. Кабачник разработал способ синтеза α-аминоосфиновых эфиров из альдегидов, диалкилфосфитов и аммиака на основе им же открыой реакции.

Наряду с развитием новых синтетических методов, основной целью исследований I. И. Кабачника является нахождение новых классов органических веществ, на основе которых представляется возможным решение тех или иных теоретических или рактических задач; им синтезированы первые представители таких новых классов еществ, как α-кетофосфиновые эфиры, винилфосфиновые кислоты, β-галоаиди ованные эфиры кислот трехвалентного фосфора, β-галоидалкилфосфиновые кислоты, х эфиры и другие производные, α-аминофосфиновые кислоты, являющиеся фосфорыми аналогами биологически важных аминокислот, диалкилтиофосфиты, производые аминоанабазина, пиракридоны. Ряд работ М. И. Кабачника посвящен решению еоретических вопросов органической химии. Сюда относятся, например, работы по еханизму некоторых органических реакций — амидирования гетероциклических оединений типа пиридина амидами щелочных металлов, изомеризации β-галоидалилфосфитов при нагревании, реакции альдегидов с треххлористым фосфором.

Наиболее важными из теоретических работ М. И. Кабачника являются его исслеования в области таутомерии; им впервые развита количественная теория таутомерого равновесия и сделано крупное обобщение вопроса о реакционной способности аутомерных и нетаутомерных, двойственно реагирующих веществ. На основании овых теоретических представлений о таутомерии М. И. Кабачником проведен ряд кспериментальных исследований как по синтезу, так и физико-химических, в котоых он нашел подтверждение развитых им представлений.

Александр Петрович Терентьев, которому принадлежат известные исследования области синтеза гетероциклических соединений в ряду пиррола и индола, начатые м еще в начале научной деятельности. А. П. Терентьев является пионером в области рименения магнийорганического метода. А. П. Терентьеву удалось применить к главейшим типам пятичленных гетероциклов (фурану, пирролу, индолу) ранее не приенимую к ним основную для ароматических соединений реакцию сульфирования. дальнейшем А. П. Терентьев широко разработал метод сульфирования ацидофобых соединений и таким образом стали доступными новые классы соединений — сульфоислоты диеновых углеводородов, хинонов, производных фурана, пиррола, индола др. А. П. Терентьев с сотрудниками провел целую серию исследований по химии крилонитрила и диенов, начиная с изучения их полимеризации, кончая разнообразыми синтезами.

Важные работы выполнил А. П. Терентьев в области стереохимии. Здесь, прежде сего, нужно отметить изучение синантиизомерии оксимов гетероциклических кетоов. Особенно интересны опубликованные А. П. Терентьевым за последние годы работы по абсолютному асимметрическому синтезу, имеющие большое методологическое начение. В течение ряда лет А. П. Терентьев работает в области металлоорганиеских и комплексных соединений; им впервые была точно установлена общепринанная теперь структура магнийорганических соединений, а также открыт и разраотан метод конденсации спиртов под действием магния. Ряд новых структур внутриомплексных соединений применен А. П. Терентьевым в качестве органических еактивов для определения металлов.

Михаил Михайлович Шемякин — хорошо владеющий теорией и экспериментом области органической химии; за последнее время он стал лучшим советским специаистом в области химии антибиотиков. Хорошо известна книга М. М. Шемякина «Химия антибиотиков», выходящая уже вторым изданием, и синтезы внедренных им

синтомицина и левомицетина, лучших средств против тифов, трахомы и дизентерии. М. М. Шемякиным опубликовано большое количество оригинальных научных исследований по различным вопросам органической химии. Очень важна открытая им теория гидролитического расщепления С — С-связи, вскрывшая причины, характер и механизм многих весьма распространенных типов химических превращений. Можно подчеркнуть, что на основе этой теории М. М. Шемякину удалось разъяснить многие важные превращения антибиотиков: актидиона, гумулона, стрептомицинов и др. В этом ряду особенно интересно объяснение образования мальтола из стрептомицина, разъясняющее пути перехода углеводов с прямой цепью в углеводы с разветвленной цепью. С позиций этой же теории М. М. Шемякину удалось выяснить сущность реакций переаминирования и α-декарбоксилирования аминокислот β-декарбоксилирования аминодикарбоновых кислот, расщепления γ-кето-α-аминокислот и многие другие превращения биохимического характера.

Из других теоретических работ М. М. Шемякина можно отметить его исследования по химии альдегидокислот, внесшие полную ясность в строение этих соединений и давшие ему возможность найти общий способ превращения альдегидокислот в соединения хинолинового и изохинолинового рядов. В связи с этими работами находятся его исследования по термическому распаду солей, сначала альдегидокислот, а затем и вообще карбоновых кислот. Важны исследования М. М. Шемякина в области других карбонильных соединений, особенно хинонов, приведшие в настоящее время к разработке общего пути перехода хинона и их производных в дикето-, оксидикето- и трикетокарбоновые кислоты алициклического и ароматического рядов.

Большой практический интерес представляют работы М. М.Шемякина в области сульфамидных препаратов, приготовление растворимых сульфамидов и др.; очень ценные также его исследования в области химии витаминов. Особенно тщательно изучены М. М. Шемякиным вопросы о таутомерных превращениях в группе витаминов B_6 и разъяснены значения фосфопиридоксила в обмене аминокислот.

Николай Иванович Шуйкин — ученик Н. Д. Зелинского, работающий в области каталитических превращений углеводородов и других органических соединений. Наряду с оригинальными теоретическими исследованиями в области дегидрогенизационного катализа углеводородов Н. И. Шуйкиным выполнен ряд крупных работ по получению из нефти индивидуальных ароматических углеводородов, имеющих весьма важное народнохозяйственное значение. К этой же области относятся обширные его исследования, направленные на детальное изучение комплекса вопросов, связанных с проблемой облагораживания моторного топлива посредством контактно-каталитических реакций. Н. И. Шуйкиным разработаны методы получения высококачественного авиатоплива на базе обычных бензинов прямой гонки и полноценного автомобильного топлива из низкосортных сернистых бензинов.

Вторым важным направлением работ Н. И. Шуйкина являются исследования в области гидрогенизационного катализа фуранового ряда, приведшие к новому способу синтеза γ-окисей (тетрагидрофуранов) в присутствии палладиевых и никелевых катализаторов.

Третье направление работ Н. И. Шуйкина касается каталитической дегидратации органических соединений — алкоголей и смесей их с аминами и аммиаком; им разработаны способы каталитического синтеза моноалкилзамещенных анилинов.

По специальности «органическая химия и химия меченых атомов» избран членом-корреспондентом Дмитрий Николаевич Курсанов, научные работы которого развивались в направлении исследования механизмов реакций и связи между химическим строением и реакционной способностью органических соединений. В последние годы для исследования этих проблем Д. Н. Курсанов широко и успешно использует метод меченых атомов.

Работы Д. Н. Курсанова по изучению дегидратации спиртов пролили свет на течение этих важных реакций органической химии. Установлено, что они протекают по гетеролитическому механизму, причем первым и определяющим актом реакции является отщепление от спирта гидроксильной группы. В соответствии с этим выяснена общая природа дегидратирующих агентов и объяснен механизм возможных побочных процессов.

Вторая группа работ включает исследование большого числа реакций, протекающих в присутствии хлористого алюминия: перегруппировки Фриза, конденсации сложных эфиров с ароматическими соединениями, открытой Д. Н. Курсановым, перегруппировки ариламидов; новой, открытой Д. Н. Курсановым, реакции этилформиата, а также этиловых эфиров некоторых других кислот с бензолом, ведущей к образованию 9,10-диметилантрацена.

Третья группа работ посвящена изучению четвертичных аммониевых соединений. Д. Н. Курсанов открыл ряд новых реакций и расшифровал их механизм. В основе реакций четвертичных аммониевых соединений, согласно данным Д. Н. Курсанова, лежит их способность к гетеролитическому распаду с образованием иона карбония, электроакцепторные свойства которого являются движущей силой многих реакций алкилирования, обмена радикалов и др. Эти три группы работ объединены общей целью раскрытия механизма гетеролитических органических химических реакций и выяснения роли активных электроноакцепторных частиц и способов их образования или активирования. Д. Н. Курсановым была изучена сравнительная подвижность



Член-корреспондент
М. И. КАБАЧНИК



Член-корреспондент
А. П. ТЕРЕНТЬЕВ



Член-корреспондент
М. М. ШЕМЯКИН



Член-корреспондент
Н. И. ШУЙКИН



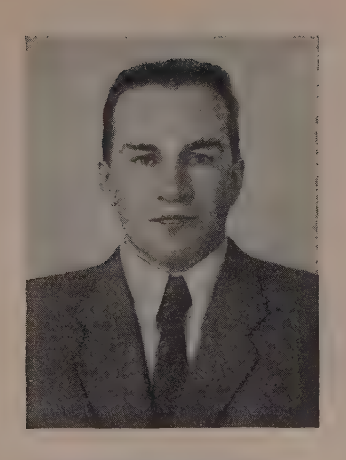
Член-корреспондент
Д. Н. КУРСАНОВ



Член-корреспондент
А. В. НОВОСЕЛОВА



Член-корреспондент
Н. К. ПШЕНИЦЫН



Член-корреспондент
Я. И. ГЕРАСИМОВ



Член-корреспондент
И. В. ПЕТРЯНОВ-СОКОЛОВ



Член-корреспондент
К. В. ЧМУТОВ



Член-корреспондент
Г. И. ЧУФАРОВ



Член-корреспондент
О. А. АЛЕКИН



Член-корреспондент
К. А. АНДРИАНОВ



Член-корреспондент
Н. М. ЖАВОРОНКОВ



Член-корреспондент
П. А. МОШКИН



Член-корреспондент
В. В. КОРШАК



Член-корреспондент
Б. П. НИКОЛЬСКИЙ



Член-корреспондент
И. П. АЛИМАРИН

атомов водорода в ацетилацетоне и ацетилацетонатах алюминия и кобальта, а также сравнительная подвижность атомов водорода в различных циклических и бициклических кетонах. Показано, что подвижность атомов водорода в этих кетонах в очень сильной степени зависит от их строения и, в частности, от расположения и характера сопряжений двойных связей карбонильной группы с С—Н-связями соседних углеродов.

Другим направлением работ Д. Н. Курсанова, также выполненных с применением меченых атомов, является исследование механизмов органических реакций. Изучение реакций поликонденсации дало непосредственное доказательство тому, что эти практически важные реакции сопровождаются переэтерификацией за счет эфирных связей. Изучение механизма реакций циклизации диенов, образующихся при гидратации винилацетиленов в присутствии дейтерофосфорной кислоты, дало доказательство ионной природы этих реакций, а определение местонахождений дейтерия в молекуле образующегося циклического кетона привело к важному выводу о строении вступающих в реакции циклизации диенонов.

Новое и наиболее яркое открытие Д. Н. Курсанова в области реакций изотопного обмена водорода в органических соединениях состоит в том, что насыщенные углеводороды, содержащие третичный атом углерода, способны обменивать все атомы водорода на дейтерий при контакте с дейтеросерной кислотой, а углеводороды, лишенные третичных разветвлений, вовсе не способны к дейтерообмену. На основании полученных им экспериментальных данных Д. Н. Курсанов пришел к выводу, что реакция водородного обмена насыщенных углеводородов имеет цепной механизм.

По специальности «общая и неорганическая химия» членами-корреспондентами избраны:

Александра Васильевна Новоселова, работа которой сосредоточена главным образом в области химии редких элементов. А. В. Новоселовой проведены широкие исследования в области бериллия; осуществлено изучение взаимодействия при высоких температурах фтористого кремния и кремнефтористого натрия с окисью бериллия. Применение термического анализа к изучению системы, образованной фтористым натрием и фтористым бериллием, а также рентгенографическое исследование образующихся фаз позволили установить А. В. Новоселовой существование неизвестного до того соединения состава $NaF \cdot 2BeF_2$, полиморфных разностей фторбериллата натрия и фторида бериллия, а также новой гексагональной кристаллической модификации безводного фторида бериллия. Большое количество работ было выполнено А. В. Новоселовой по изучению водных систем, содержащих фтористый бериллий и фториды других металлов, т. е. тройных систем. Почти в каждой из полученных систем были открыты новые соединения, не описанные ранее. Результаты этих работ способствовали разъяснению процессов выщелачивания. Кроме фторида бериллия и его производных, А. В. Новоселова изучала и другие соли бериллия, в частности — сульфаты. С этой целью были изучены две тройные, одна четверная и одна пятерная водносолевые системы, образованные сульфатами других металлов. В этом направлении был получен весьма ценный материал, характеризующий ряд новых двойных сульфатов. Изучены системы, характеризующие совместную растворимость в воде хлористого бериллия с другими хлоридами. Полученные результаты значительно расширяют наши сведения о комплексных и двойных соединениях солей бериллия. Ряд исследований проведен ею по тензиметрическому изучению сульфатов и нитратов бериллия.

На вторую вакансию по этой же специальности членом-корреспондентом избран Николай Константинович Пшеницын, использующий свои знания для разработки сложнейшего и труднейшего вопроса — анализа платиновых металлов; им выполнено исследование перегруппировок (изомеризации) комплексных соединений платины. Одновременно с этими исследованиями Н. К. Пшеницын занимался химией иридия, получив ряд соединений, характеризующих этот элемент, а именно хлоронитриты и сульфитосоли с чрезвычайно своеобразными свойствами. Н. К. Пшеницыным исследован процесс гидролиза соединений платиновых металлов и соединений платиновых металлов с оксимами. Характерно для обеих работ то, что в них одинаково интересными являются как аналитическая, так и чисто химическая (неорганическая) сторона, так как процесс гидролиза или поведение оксимов платиновых металлов характеризует индивидуальность этих металлов.

По специальности «физическая химия» членами-корреспондентами избраны:

Яков Иванович Герасимов, являющийся видным исследователем в области термодинамики металлургических систем. В начале своей научной работы Я. И. Герасимов исследовал растворимость сложных солевых систем и гетерогенные равновесия при высоких температурах. Общей целью обширных работ Я. И. Герасимова в этой области явилось создание фундамента для понимания и расчета пирометаллургических процессов, получение точных их термодинамических характеристик (свободных энергий образования); им проведены многочисленные исследования равновесий с водородом и окисью углерода сульфидов цинка, свинца, меди, никеля, олова, висмута, ванадия. Я. И. Герасимовым разрабатывалась проблема жидких и твердых растворов при высоких температурах и методы расчета активностей компонентов в бинарных и тройных растворах ряда важных систем.

В последние годы Я. И. Герасимов изучает термодинамику окислов цветных и ред-

ких металлов, одновременно сопоставляя термодинамические свойства с кристаллохимическими. Сюда относятся работы по равновесию с водородом вольфраматов магния, кальция, марганца, а также молибдата кальция. Я. И. Герасимов провел широкие исследования термодинамики равновесий при высоких температурах для весьма актуальных систем; им проведен также ряд работ в самых различных областях термодинамики: по поверхностному натяжению растворов, по активности в смесях электролитов, по использованию спектроскопических данных в термодинамических расчетах.

Игорь Васильевич Петрянов-Соколов является известным специалистом по физической химии аэродисперсных систем. И. В. Петряновым созданы новые точные методы количественного исследования аэрозолей, позволяющие устанавливать распределение частиц по размерам и распределение электрических зарядов на частицах аэрозолей. Эти методы, получившие всеобщее признание и широкое распространение, позволили И. В. Петрянову и его сотрудникам поставить и разрешить ряд важнейших вопросов из области электрических свойств аэрозолей: выяснить механизм возникновения и законы распределения зарядов на частицах аэрозолей, кинетику зарядки аэрозолей в ионизированной атмосфере, выяснить проблему стабильности заряженных аэрозолей.

Обширная серия исследований, проведенных И. В. Петряновым, посвящена тонкому механизму образования зарядов на частицах аэрозолей, получаемых при диспергировании жидкостей. Совокупность этих работ развилась в самостоятельный раздел науки об аэрозолях, посвященный электрическим свойствам аэродисперсных систем.

Весьма существенные результаты были получены И. В. Петряновым при изучении общих вопросов стабильности аэрозолей и механизма процесса образования аэродисперсных систем путем конденсации. Целый ряд работ И. В. Петрянова был посвящен вопросам осаждения и улавливания аэродисперсных систем. Некоторые из разработанных им новых методов борьбы с аэрозолями имеют существенное практическое значение.

Константин Васильевич Чмутов, работающий в области поверхностных явлений; его широкие исследования охватывают явления сорбции газов и паров на твердых адсорбентах, адсорбцию растворенных веществ, кинетику и динамику сорбции, диффузионные явления, вопросы адсорбционной и ионообменной хроматографии. Научные исследования К. В. Чмутова оригинальны по замыслу и выполнению. Он широко известен как мастер тонкого физико-химического эксперимента.

В ряде ранних работ К. В. Чмутова, выполненных совместно со своим учителем проф. Н. А. Шиловым, развиты оригинальные представления об адсорбции электролитов, как процессах ионного обмена с продуктами активированной адсорбции или хемосорбции кислорода — поверхностными окислами угля. Позднее К. В. Чмутов тщательными исследованиями показал, что в ряде случаев обращение адсорбционных рядов на мелкопористых активных углях при адсорбции органических кислот или спиртов может быть вызвано чисто стерическими препятствиями, возрастающими с удлинением углеродной цепи. Возникающие ложные равновесия, существующие в подобных системах десятилетиями, могут быть нарушены воздействием возмущающих агентов, таких, как ультразвуковое поле и др. Развитые К. В. Чмутовым представления о динамике каталитических процессов для неотравляемого и отравляемого слоев катализаторов были первыми, основанными на точном эксперименте, теоретическими описаниями этих сложных случаев поглощения. Большой научный интерес представляют исследования К. В. Чмутова процессов капиллярной конденсации в искусственных капиллярных системах, наиболее совершенные из числа предпринимавшихся в этом направлении. Теоретический анализ результатов многочисленных опытов с различными парами привел к важным выводам по интерпретации опытных данных по капиллярной конденсации паров в пористых системах. К. В. Чмутов уделял большое внимание исследованию диффузионных процессов. Среди них принципиальное значение имеют тщательное изучение температурной зависимости диффузии полимеров, растворенных в мономерах, и связанные с решением задач цветной фотографии, вопросы диффузии и катофоретического ускорения переноса красителей в желатиновых слоях. К числу последних работ в области кинетики относятся совершенно оригинальные исследования механизма роста коллоидных частиц, в которых электрономикроскопическая техника сочеталась с совершенно новым методом «меченых частиц», позволившим установить механизм коагуляционного процесса. Развитием метода «меченых частиц» являлся столь же оригинальный метод «проявления поверхности», имеющий общее значение для установления анизотропии поверхности у ряда коллоидных объектов.

Григорий Иванович Чуфаров — научная деятельность которого развивается в области изучения металлургических процессов. Все теоретические и практические работы Г. И. Чуфарова относятся к одной и той же научной области — кинетике и катализу химических реакций и металлургических процессов. Г. И. Чуфаров выполнил и опубликовал ряд работ, относящихся к гидролизу хлористого магния и к защите металлов от коррозии солевыми растворами. Работы проводились в тесном контакте с промышленными организациями и оказали существенную помощь в создании нашей отечественной калийно-магниевой промышленности. В течение ряда лет Г. И. Чуфаров занимался изучением процесса травления металлов и теорией действия замедлителей

того процесса. Теоретические работы по травлению металлов и по замедляющему действию «присадок» тесно увязывались с практическими запросами ряда отраслей промышленности. Особенно следует отметить детальное исследование впервые открытого Г. И. Чуфаровым явления замедления скорости растворения сплавов железа с кремнием, в серной кислоте, содержащей галоид-ионы, вследствие образования на поверхности металла защитной пленки, состоящей из низших окислов кремния. Г. И. Чуфаровым проведены также работы, связанные с травлением металлов и смачиванием их поверхности для таких производств, как оцинкование и лужение железа и холодное волочение труб. Весьма важным направлением научных исследований Г. И. Чуфарова являются работы по кинетике восстановления и диссоциации окислов металлов. Этими работами Г. И. Чуфаров творчески развивает оригинальные исследования акад. А. А. Байкова. Г. И. Чуфаровым и его школой разработана адсорбционно-каталитическая теория процессов восстановления окислов металлов. Работы Г. И. Чуфарова по восстановлению окислов металлов широко используются научными учреждениями и производственными организациями.

По специальности «гидрохимия» членом-корреспондентом избран Олег Александрович Алекин, многочисленные и важные исследования которого всецело посвящены гидрохимии. Первые работы О. А. Алекина относятся к всестороннему гидрохимическому исследованию Телецкого горного озера и его притоков и других озер этого района в горной системе Алтая, а затем озер Катунского хребта. Эти работы положили начало систематическому исследованию О. А. Алекиным озер, а позже и рек Союза. В результате этих обширных работ была опубликована трехтомная монографическая работа «Гидрохимия рек Союза». Непосредственное изучение гидрохимического режима рек и вместе с тем глубокое ознакомление со всем прежним материалом в этом направлении позволили О. А. Алекину поставить и разрешить ряд методологических и теоретических задач в области гидрохимии. К экспериментальным гидрохимическим исследованиям относятся многие работы О. А. Алекина по методам определения растворенного кислорода, жесткости, окисляемости, pH, определения золота в воде и т. д., а также создание походных гидрохимических лабораторий и станций. На основе практического опыта автором были написаны «Руководство по химическому анализу вод суши» и другие гидрохимические руководства, пользующиеся большим вниманием.

По специальности «химическая технология» членами-корреспондентами избраны:

Кузьма Андрианович Андрианов — ученый, работающий в области синтеза и технологии высокомолекулярных соединений и диэлектриков. С 1937 г. К. А. Андрианов начал публикацию работ по кремнийорганическим соединениям, благодаря которым химия кремнийорганических соединений получила широкое развитие. В 1938 г. появляются первые работы К. А. Андрианова о механизме гидролиза и конденсации алкилтриэтоксисиланов, в которых он впервые доказал образование в процессе гидролиза силоксанных связей, ведущих к получению высокомолекулярных кремнийорганических соединений — полиорганосилоксанов. К. А. Андрианов установил, что величина предельного органического радикала не оказывает влияния на химизм процесса конденсации, а имеет значение для скорости и степени омыления этоксильных групп. В случае же непредельного радикала, наряду с реакцией конденсации, имеет место реакция полимеризации за счет двойной связи радикала. Эти исследования были продолжены и по линии полимерных продуктов из фенилтрихлорсилана и дифенилдихлорсилана. Все эти исследования легли в основу разработанных К. А. Андриановым смол, лаков, жидкостей, изоляционных материалов на основе органополиксилоксанов. В капитальном труде «Кремнеорганические высокомолекулярные соединения», изданном в 1949 г., К. А. Андрианов рассматривает методы синтеза мономеров, вопросы изучения реакций образования полиорганосилоксанов различных типов, физико-химические, механические и диэлектрические свойства различных полиорганосилоксанов. В 1951 г. им опубликованы работы по химии полиорганосилоксанов, в которых предложен конденсационно-полимеризационный механизм их образования. Большие работы проведены К. А. Андриановым по изучению реакции хлорирования дифенила. Важнейшим результатом работы было выделение определенной категории полихлордифенилов, смеси которых не склонны к кристаллизации. Эти исследования послужили основой для разработки нового жидкого диэлектрика — совола. В 1932—1935 гг. К. А. Андрианов публикует серию работ по высокомолекулярным соединениям в части изучения кинетики конденсации фенолов с акролеином и другими альдегидами в присутствии кислых и щелочных катализаторов.

Работая над получением растворимых смол, К. А. Андрианов синтезировал гексилфенолформальдегидные маслорастворимые и анилидоформальдегидные смолы. Исключительно важное значение имеют работы К. А. Андрианова по исследованию реакций образования поливинилацеталевых смол и созданию на их основе изоляции проводов «винифлекс». Хорошо известны его исследования в области электрической изоляции. Эти работы изложены как в статьях, так и в отдельных монографиях. В ряде работ К. А. Андрианов рассматривает общетеоретические вопросы диэлектриков: теплостойкость, химостойкость, влагостойкость, негорючесть, диэлектрические свойства и др., и делает определенные выводы о дальнейшем направлении работ в отношении получения наиболее совершенных диэлектриков. Разработанные К. А. Андриановым

или под его руководством новые электроизоляционные материалы применяются сейчас в широких масштабах в электропромышленности.

Николай Михайлович Жаворонков — специалист в области химической технологии; его основные работы посвящены исследованию процессов получения водорода и очистки газов в производстве синтетического аммиака и процессов разделения смесей жидкостей методами адсорбции, ректификации, молекулярной дестилляции и химического обмена. Ряд научно-исследовательских работ Н. М. Жаворонкова был связан с проблемой очистки водорода и азото-водородной смеси от окиси и двуокиси углерода. Его исследование по очистке конвертированного газа от окиси углерода растворами аммиачных солей закиси меди нашла себе практическое применение на заводах и в проектных организациях.

Работы Н. М. Жаворонкова по изучению растворимости и абсорбции углекислого газа водой также использованы в промышленности и имеют теоретическое значение. Серия работ Н. М. Жаворонкова по изучению аэрогидродинамики скрубберного процесса посвящена одной из важных задач конструирования абсорбционной, ректификационной и другой разделительной химической аппаратуры. Несмотря на широкое применение скрубберных аппаратов и многолетнюю практику их эксплуатации в промышленности, скрубберный процесс и, в особенности, аэрогидродинамические условия работы скрубберов оставались до последнего времени мало изученными. Эти пробелы в значительной степени восполняются работами Н. М Жаворонкова, который явился первым в СССР исследователем, поставившим систематическое и комплексное исследования аэрогидродинамики скрубберного процесса. Работами Н. М. Жаворонкова установлены общие закономерности движения газа в сухих и орошаемых скрубберных насадках, найдены закономерности гидравлического сопротивления скрубберных насадок и мелкоизмельченных зернистых материалов, позволяющие выявить резервы производительности установок и контактных аппаратов и наметить направление их интенсификации. Н. М. Жаворонковым выполнено обширное исследование по установлению физико-химических закономерностей при разделении смесей методом молекулярной дестилляции. Разработаны методы и аппаратура разделения смесей методом высоковакуумной ректификации. Создана конструкция оригинального высокоэффективного горизонтального аппарата для процессов абсорбции, ректификации и химического обмена.

Пантелеймон Афанасьевич Мошкин — принадлежит к знатокам органической химической промышленности; его первый технологический проект, производство иода из океанских водорослей, был сделан на основе собственных изысканий на Мурманском побережьи.

П. А. Мошкиным был разработан интересный синтез пиридиновых соединений конденсацией алифатических альдегидов с аммиаком; синтез сохраняет значение до сих пор и находит препаративное применение. Большое значение имеют его исследования по окислению парафинов в карбоновые кислоты. Большинство последующих работ П. А. Мошкина в этом направлении были основаны на его изысканиях. Попутно в этой важной области проведены и другие работы: получение химически чистой пальмитиновой кислоты, изучение условий работы катализаторов, применяемых в жировой промышленности, и т. п. Важное значение имеют исследования П. А. Мошкина по выделению фенолов из смолы, получаемой при полукоксовании углей. Технологически разработаны способы получения полиоксибензолов, пирокатехина, разорцина, ксиленолов. П. А. Мошкин разработал способ получения бутандиола и большого числа других веществ (около 50) из фурфурола. Особенно надо отметить декарбонилирование фурфурола, процесс непрерывного гидрирования получаемого фурана в тетрагидрофуран. При созданных условиях катализатор гидрирования работает длительное время. Исключительно интересны работы П. А. Мошкина по приготовлению бутилового спирта из отходов СК и по синтезу замечательных пластификаторов или исходных для них препаратов.

По специальности «химия высокомолекулярных соединений» членом-корреспонтом избран Василий Владимирович Коршак, являющийся исследователем в области химии высокомолекулярных соединений. В. В. Коршак в своих работах хорошо сочетает решение проблем большого теоретического значения с практическим применением полученных результатов. Наибольшее число работ В. В. Коршака относится к исследованиям в области высокомолекулярных соединений, причем они посвящены главным образом изучению процессов поликонденсации, приводящих к образованию различных полимеров. Так, В. В. Коршаком с сотрудниками изучена поликонденсация дикарбоновых кислот с диаминами, с гликолями, с аминоспиртами, поликонденсация дигалоидалканов с ароматическими углеводородами; найден новый тип реакции поликонденсации — переарилирование диарилалканов в присутствии катализаторов. На основе результатов большего числа экспериментальных работ В. В. Коршаком создана теория линейной поликонденсации, хорошо согласующаяся с опытными данными, объясняющая закономерности процессов поликонденсации и позволяющая сознательно регулировать течение этих процессов. В результате изучения поликонденсации дикарбоновых кислот с диаминами были получены также полиамидные смолы, растворимые в органических растворителях и имеющие большие перспективы для применения в качестве клеящих веществ, лаковых покрытий и т. п. Исследование поликонденсации дикарбоновых кислот и их эфиров с гликолями привело к получению

полиэфирной смолы, обладающей хорошими механическими и диэлектрическими свойствами. В. В. Коршак установил основные закономерности реакций, приводящих к образованию полиэфиров; эти закономерности хорошо согласуются с теорией линейной поликонденсации, созданной на основе изучения реакции поликонденсации дикарбоновых кислот с диаминами. Результаты исследований, проведенных В. В. Коршаком в области полимеризации, позволили сделать некоторые обобщения о влиянии величины и числа заместителей на способность ненасыщенных соединений к полимеризации.

По специальности «радиохимия» членом-корреспондентом избран Борис Петрович Никольский, развивающий оригинальные научные исследования в ряде областей физической химии. Основное направление научной деятельности Б. П. Никольского связано с экспериментальными и теоретическим исследованиями обмена ионов в гетерогенных системах. Б. П. Никольский впервые широко применил физико-химические методы анализа в агрохимии и положил начало фундаментальным работам, которые успешно развиваются созданной им школой исследователей. Существенное значение имела разработка Б. П. Никольским комплексных методов изучения электролитов почвенных растворов; полученные обширные и точные экспериментальные данные легли в основу предложенной им теории обмена ионов в почвах. Обобщением исследований в области ионного обмена явилась общая классификация явлений обмена ионов на три основные типа, в которых случаи обмена с адсорбционным и химическим механизмами являются предельными. Для этих типов обмена была развита статистическая и термодинамическая теории. Б. П. Никольский дал общее уравнение, охватывающее все случаи обмена ионов. Эти исследования являются важными и с точки зрения учения о двойном слое, которое было распространено и на неметаллические системы (ионообменники). Существенный научный интерес представляет развитая Б. П. Никольским теория стеклянного электрода, основанная на глубоких экспериментальных исследованиях и ранее разработанной теории ионного обмена, В большинстве изложенных исследований Б. П. Никольским широко применялись радиохимические методы; в этой области он является признанным специалистом. В комплексе работ Б. П. Никольского существенное значение имели исследования по физико-химии природных вод. Применение более точных и в ряде случаев новых методов исследования позволило установить корреляционное соответствие между солевым составом природных вод и их физико химическими свойствами, в особенности величиной pH.

По специальности «аналитическая химия» членом-корреспондентом избран Иван Павлович Алимарин, научно-исследовательская работа которого имеет три основных направления: развитие и усовершенствование методов анализа минералов, руд и горных пород; исследования в области аналитической химии рассеянных и редких элементов; разработка и усовершенствование методов микро- и ультрамикроанализа. Более ранние работы И. П. Алимарина были связаны с поисками новых более быстрых и точных методов анализа полезных ископаемых, например по колориметрическому определению кремневой кислоты в присутствии железа, фосфора, фтора и др. Ряд исследований был выполнен И. П. Алимариным по аналитической химии бора и по разработке быстрого и точного определения его в силикатных минералах и горных породах. Ряд работ посвящен качественному и количественному определению фтора в минералах, породах и флюсах; им усовершенствован метод определения конституционной воды в слюдах и других минералах, основанный на реакции силикатов с вольфраматом натрия при высокой температуре. И. П. Алимариным созданы полевые походные лаборатории, позволяющие геологу в полевых условиях производить качественный и ориентировочный количественный анализ полезных ископаемых. И. П. Алимариным уделяется особое внимание вопросам определения элементов при весьма малом их содержании. Для разрешения этой важной и трудной задачи в области аналитической химии И. П. Алимариным широко привлекаются разнообразные физические и физико-химические методы исследования, как, например: спектральный и рентгеноспектральный анализ, фотоколориметрия, полярография, амперометрия, электронная микроскопия, а также меченые атомы. Используя специально разработанную аппаратуру и методику работы с малыми количествами вещества порядка 1—20 мг, И. П. Алимарин предложил схемы анализа микроминералов, шлаковых включений, продуктов минерального синтеза. В последние годы Алимарин успешно развивает методы ультрамикрохимии.

---

19 октября 1953 г. на сессии Отделения химических наук были заслушаны доклады акад. И. Л. Кнунянца «Исследования в области меркаптоаминокислот» и члена-корреспондента АН СССР А. П. Терентьева «Исследования в области органического функционального анализа».

24 октября 1953 г. на собрании Отделения, в связи с окончанием срока полномочия, единогласно вновь был избран академиком-секретарем Отделения акад. Михаил Михайлович Дубинин.

26 октября 1953 г. общее собрание Академии наук СССР избрало академика М. М. Дубинина членом Президиума Академии наук СССР и утвердило его академиком-секретарем Отделения химических наук АН СССР.

И. Л. КНУНЯНЦ

О КНИГЕ А. Е. ЧИЧИБАБИНА «ОСНОВНЫЕ НАЧАЛА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ», Т. I

В отечественной химической литературе имеется ряд руководств по органической химии, которые сыграли важную роль в подготовке специалистов в этой области науки. К числу таких руководств в первую очередь относится широко известный учебник А. Е. Чичибабина «Основные начала органической химии», вышедший последним изданием в 1932 г. и переведенный на иностранные языки. В этом руководстве умелый выбор фактического материала сочетается с глубиной и страстностью его изложения.

Как в методическом, так и в научном отношении книга А. Е. Чичибабина, по общему признанию, относится к числу лучших в мировой химической литературе. В учебнике исключительно умело показана взаимосвязь различных классов органических соединений. Книга учит диалектике в действии и развивает химическое мышление учащегося. Все это способствует быстрому усвоению колоссального фактического материала органической химии и приводит его в стройную, легко запоминающуюся систему.

Но за истекшие 20 лет книга Чичибабина сильно устарела. За последние годы органическая химия сделала значительные успехи, изменившие многие из ранее сложившихся представлений. Это главным образом касается новых реакций и превращений углеводородов и производных жирного ряда, на основе которых возникли новые отрасли химической промышленности. Естественно, что исключительные качества этого руководства повели к необходимости его переиздания и возникла необходимость его переработки и дополнения, главным образом в отношении фактического материала и его теоретического освещения. Эта работа выполнена Государственным издательством химической литературы при участии большой группы советских ученых, подготовивших и выпустивших в свет 1 том книги (ациклические соединения) под редакцией проф. П. Г. Сергеева.

В новом издании руководства сохранен порядок изложения и большая часть фактического материал. Основные разделы дополнены новым материалом, отражающим достижения органическй химии за последние два десятилетия Так, в учебнике освещены успехи химии углеводородов парафинового ряда, новые методы использования ацетиленовых углеводородов, успехи химии высокомолекулярных, в том числе и природных соединений. В книге приведены современные данные по механизму важнейших реакций и достаточно полно отражены возможности и данные методов физико-химического анализа и других современных методов органической химии. Некоторые важные разделы по существу написаны заново, как, например, химия углеводов. Многие разделы переработаны коренным образом: химия аминокислот и белков, полимеризация непредельных соединений, рентгеноструктурный анализ, стерические ряды, вальденовское обращение и др.

В связи с развитием и успешным применением электронных представлений в органической химии в книге дано новое теоретическое введение с объективным историческим обзором возникновения и развития теоретических представлений в органической химии. Особенно детально рассмотрен вопрос о возникновении и развитии теории химического строения А. М. Бутлерова. Большое внимание уделено свременным представлениям о химическом строении и взаимном влиянии атомов в молекулах. Показана научная несостоятельность концепции резонанса и мезомерии. Дополнения к теоретическому введению написаны в полном сответствии с решениями совещания по вопросам теории химического строения в органической химии, состоявшегося в 1951 г., и с решениями совещания ученых в области органической химии, проведенного Отделением химических наук в 1953 г. В общем, за исключением мелких погрешностей, этот раздел написан хорошо и доводит читателя до современного уровня теории. Помимо того материала, который изложен в теоретическом введении, в основном тексте дается теоретическая трактовка части излагаемого материала.

Органическая химия — наука, на которой основаны многие отрасли промышленности, поэтому следует признать правильным введение в учебник сведений о технологическом значении отдельных реакций и сведений об основных способах переработки и утилизации органических веществ. Естественно, что в книге не дается изложения технологии того или иного производства, но принципиальные возможности промышленных синтезов получили достаточное освещение (химическая переработка углеводородов нефти, получение синтетического каучука и других высокополимерных веществ на базе непредельных соединений, производство полиамидных смол, искусственного и синтетического волокна и др.).

Книга не свободна от ряда недостатков и упущений. К основным недостаткам книги, как учебника, следует отнести прежде всего ее значительный объем. Увеличение объема в основном произведено за счет расширения материала введения, включения таблиц свойств гомологов отдельных классов, кратких биографий ученых и за счет расширения глав об углеводах и белках. Общее увеличение объема книги отчасти компенсировано значительным сокращением разделов, посвященных качественному и количественному анализу органических соединений; изъят также раздел о комплексных соединениях. Далее, следует отметить, что большинство частных реакций не полу-

или развернутого толкования с точки зрения электронных представлений, хотя в отношении многих реакций это следовало бы сделать. Наиболее слабо написан раздел химии белка; здесь, наряду с сообщением учащемуся сомнительных фактов, имеются, правда, немногочисленные номенклатурные погрешности (галоидалкил вместо галоидный алкил и др.). Особенно неприятен для учебника ряд оговорок и фактических ошибок, которые, к сожалению, не столь малочисленны.

Так, на стр. 422 сказано, что при гидратации окиси этилена промежуточными продуктами этого процесса являются полиэтиленгликоли. Оговорка «промежуточный» вместо побочный может повести к неверному представлению о процессе; страницей раньше тот же вопрос изложен правильно. На стр. 76 дан неудачный пример, которым иллюстрируется случай чисто геометрической изомерии без асимметрического атома углерода. На стр. 188 и 414 приведены противоречивые сведения о применении тетрахлорэтана. На стр. 335 дана неудачная редакция о применении олефинов. На стр. 337 вместо галоидного алкила говорится галоидалкил. На стр. 424 в дополнениях сообщается о применении пропитанных олифой прорезиненных тканей, которые не производятся. На стр. 241 приведена неточная формула ронгалита со связью атома серы с оксиметиленовой группой через атом кислорода. На стр. 337 вместо закономерности напечатано «правильности». На стр. 300 N-дихлорамины названы производными треххлористого азота. На стр. 301 дана неудачная графика связей в алкилмышьяковых, алкилфосфиновых и т. п. кислотах. Не обосновано включение в учебник понятия о координационной связи и некоторые другие. В целом же работа коллектива ученых по переработке и дополнению руководства Чичибабина заслуживает положительной оценки. В течение последних 20 лет у нас в стране, к сожалению, не было выпущено ни одного руководства, по своему методическому значению и теоретическому уровню соответствовавшему современному состоянию органической химии. Нынешнее издание Чичибабина восполняет в основном этот пробел. Выход в свет I тома переработанного руководства «Основные начала органической химии» является значительным событием для специалистов в области органической химии и студентов-химиков, которые, наконец, получили современное хорошее учебное пособие.

СОДЕРЖАНИЕ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ДИСКУССИИ

ХРОНИКА

ИСПРАВЛЕНИЯ

к статье, напечатанной в № 5 журнала за ОХН 1952 г.

Стр.	Напечатано	Нужно читать
983, 8 стр. сверху	...комплексные молекулы, имеющие форму квадрата или откаэдра, в центре которых находится центральный атом металла, скорость реакции замещения адденда (в виде атома или молекулы), связанного с центральным атомом, определяется природой заместителя—адденда, занимающего противоположный конец диагонали.	... у комплексных соединений, имеющих во внутренней сфере квадратное или октаэдрическое расположение внутрисферных заместителей вокруг центрального атома, скорость реакции замещения внутрисферного заместителя (в виде атома или группы атомов) определяется природой атома или группы атомов, занимающих противоположный конец диагонали квадрата или октаэдра.
984, 22 стр. сверху	Участники Совещания единодушно осудили так называемую теорию резонанса — мезомерии, идеалистическую в своей основе, как лженауку и внесли ряд конкретных предложений о планировании и координации научно-исследовательских работ в этой области неорганической химии.	Вместо слов: «в этой области неорганической химии» следует читать: «в области химии комплексных соединений».
986, 30 стр. сверху	Количественную характеристику закономерности трансвлияния можно получить путем изменения валентности в процессе комплексообразования, ...	Количественную характеристику трансвлияния можно получить путем оценки изменения валентного состояния атомов в процессе комплексообразования, ...
986, 33 стр. сверху	Таким образом, сравнивая потенциалы, можно оценить степень ковалентности связи и в конечном счете—величину трансвлияния.	Перед словом «потенциалы» поставить: «окислительно-восстановительные».

Т-01751. Подписано к печати 23/II. 1954 г. Печ. л. 17,81 + 1 вклейка. Бум. л. $6^1/_2$. Уч.-изд. л. 18,3. Формат бумаги $70\times108^1/_{16}$. Зак. 1937. Тираж 4100 экз.
2-я тип. Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

1. В «Известиях АН СССР, Отд. хим. наук» печатаются работы членов Отделения научных сотрудников химических институтов и учреждений, входящих в Отделение. Присылаемые в журнал статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором данных и иметь разрешение института на опубликование.

2. Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора, затем дается название статьи; заканчивается статья выводами.

3. В конце статьи должны быть указаны институт, в котором была выполнена работа, точный адрес и телефон автора.

4. Статьи должны быть отпечатаны на машинке с одной стороны листа через два интервала и иметь поле в 3—5 см с левой стороны.

Страницы рукописи, в том числе и литература, должны быть перенумерованы.

Статьи представляются в редакцию в двух экземплярах. Объем статьи не должен превышать 0,5 печ. листа; 16 стр. на машинке.

5. Все формулы должны быть вписаны четко от руки чернилами, особенно отчетливо должны быть вписаны индексы и показатели степени.

Греческие буквы должны быть подчеркнуты красным карандашом.

6. Во избежании ошибок следует делать ясное различие между прописными и строчными буквами латинского алфавита, для чего заглавные буквы надо подчеркнуть снизу двумя черточками (особенно такие буквы как: U и u, S и s, V и v, W и w, K и k, O и o, I и i, C и c, P и p).

7. Цитируемая в статье литература должна даваться в общем списке в конце статьи; в тексте ссылки на цитируемую литературу отмечаются порядковой цифрой в квадратных скобках, например [1].

8. Литература должна быть оформлена в следующем порядке:

а) для книг должны быть указаны инициалы и фамилия автора, точное название книги, город, где она издана; номер тома (подчеркнуть и год издания;

б) для журнала должны быть указаны инициалы и фамилия автора, название журнала, номер тома (подчеркнуть), страницы и год (в скобках).

Нельзя ссылаться на неопубликованные работы.

9. Все рисунки даются отдельно от рукописи и также в двух экземплярах. Подписи к ним даются на отд. листах. На обороте рисунка должны быть указаны фамилия автора, название статьи и номер рисунка. На левой стороне страницы рукописи выносятся номера рисунков, например фиг. 2.

10. На рисунках должны быть даны самые необходимые обозначения; все подробности выносятся в подписи к рисункам.

На абсциссе и ординате графиков должны быть указаны откладываемые величины и их единицы измерения.

11. Редакция посылает автору 1 корректуру. Изменения или дополнения в тексте не допускаются.

Корректура должна быть выслана обратно в редакцию в течение суток с момента ее получения.

12. После опубликования статьи автор получает 20 оттисков своей работы.

Цена 16 руб.

